UNTERSUCHUNG DER GÜTE DER IEPA-NÄHERUNG BEI DEN MOLEKÜLEN CH^+_5 UND OH^+_3 SOWIE EINIGE ASPEKTE ZUR BERECHNUNG GROSSER MOLEKÜLE.

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Volker Dyczmons
aus Posen

Göttingen 1974

UNTERSUCHUNG DER GÜTE DER IEPA-NÄHERUNG BEI DEN MOLEKÜLEN CH^+_5 UND OH^+_3 SOWIE EINIGE ASPEKTE ZUR BERECHNUNG GROSSER MOLEKÜLE.

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Volker Dyczmons
aus Posen

Göttingen 1974

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7
Referent: Prof.Dr.W.A. Bingel
Korreferent: Prof.Dr.M Kohler
Tag der mündlichen Prüfung: 2. Mai 1974

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. A. Bingel, danke ich für die Anregung und stete Förderung dieser Arbeit.

Außerdem danke ich Herrn Prof. Dr. W. Kutzelnigg für fruchtbare Anregungen sowie Herrn Dr. R. Kebabcioglu für zahlreiche Diskussionen. Herr Dr. R. Ahlrichs überließ mir freundlicherweise sein IEPA-Programm.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. W. Meyer, der mir durch Bereitstellung seines Programms Molpro III einen großen Teil dieser Arbeit erst ermöglicht hat.

Die Rechnungen am CH_5^+ und OH_3^+ wurden aus Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534919_0027

INHALTSVERZEICHNIS

KAP. I: Nomenklatur 1

Kap. II: Zusammenfassung 5

Kap. III: Einleitung 6

Kap. IV: Theoretische Grundlagen 9

a) Konfigurationswechselwirkung und die Definition der NO's 9
b) Die PNO-IEPA-Methode 13
c) Die PNO-CI- und die CEPA-Methode 17
d) Die Fehler der normierten PNO-IEPA-Funktion im Verhältnis zur PNO-CI-Funktion 24

Kap. V: Bestimmung der Gleichgewichtsgeometrie bei den Molekülen CH_5^+ und OH_3^+ 28

a) Das CH_5^+

α) Einleitung 28
β) Verwendete Basissätze 29
γ) Die numerischen Ergebnisse und der Vergleich der einzelnen Verfahren (SCF; IEPA; CI; CEPA) 30
δ) Die geometrische Struktur des CH_5^+-Ions 34
ε) Die Protonenaffinität des Methans 35
ζ) Reaktionsweg bei der Annäherung eines Protons an das CH_4 35

b) Das OH_3^+-Ion

α) Einleitung 39
β) Die verwendeten Basissätze 40
γ) Die Gleichgewichtsgeometrie des OH_3^+-Ions .. 41
δ) Die Inversionsbarriere des OH_3^+-Ions, Dipolmoment 42

ε) Die Protonenaffinität des H_2O 45
ζ) Vergleich der isoelektronischen AH_3-Moleküle CH_3^-, NH_3, OH_3^+ und FH_3^{2+} im Zusammenhang mit den Walsh'schen Regeln 46
η) Das OH_4^{2+}-Ion 48

Kap. VI: Diskussion der PNO-IEPA-Funktion bei den Molekülen CH_4, CH_5^+, C_2H_4, H_2O und OH_3^+ 49

a) Die Größe der Paaradditionsfehler bei den behandelten Systemen 49
b) Teil-CI-Rechnungen 50
c) Vernachlässigung der kleinen Paaradditionsfehler 51
d) Die Verbesserungsmöglichkeiten im Rahmen der IEPA-Methode 52
e) Betrachtung der einzelnen Typen der Paaradditionsfehler 52

Kap.VII: Einige Vorschläge für geeignetere Basisfunktionen als die bislang verwendeten bei der Berechnung großer Moleküle 55

a) Bislang verwendete Basisfunktionen 55
b) Die Reichweite von Basisfunktionen 55
c) Notwendige Bedingungen,die für gute Basisfunktionen für große Moleküle erfüllt sein müssen 58
d) Geeignete Basisfunktionen für große Moleküle (allgemein) 59
e) Konkrete Vorschläge für derartige Basisfunktionen 61
f) Genaue Wahl der Basisfunktionen für einige Moleküle 63
g) Die Abhängigkeit der Rechenzeit von der Molekülgröße bei PNO-CI-Rechnungen 64

Anhang: Tabellen 1-6 67
Figuren 1-5 73
Literaturverzeichnis 77

Kap. I: Nomenklatur

Variablen:

x, x', y,... Orts-Spin-Variable eines oder mehrerer Teilchen

$\underline{r}$ Ortsvariablen eines Teilchens

Maßsystem:

Es werden stets atomare Einheiten (a.E.) verwendet, wie sie von D. R. Hartree definiert wurden:

Längeneinheit $a_o = \frac{h^2}{me^2} = 5{,}2917 \cdot 10^{-9}$ cm

Energieeinheit $E_o = \frac{e^2}{a_o} = \frac{me^2}{h} = 27{,}210$ eV = 627,71 Kcal/Mol

Wellenfunktionen:

Einelektronenfunktionen = Orbitale: kleine griechische Buchstaben: $\varphi(x), \chi(x)$

Mehrelektronenfunktionen: große griechische Buchstaben: Ψ, Φ

Natürliche p-Elektronenfunktionen $\chi^{(p)}(x)$; Def.: Kap.IV,Gl.(5)

Natürliche Orbitale (p = 1): $\chi(x)$

Paarfunktion = Zweiteilchenfunktion; hierunter verstehen wir die Funktionen ${}^{J}\Phi_i$, ${}^{S}\Phi_{ij}$, ${}^{T}\Phi_{ij}$ in den Glgn. (13), (14), (15)

Alle Funktionen mit Ausnahme der mit einem Dach versehenen Funktionen (z. B. $\hat{\Phi}$) sind auf 1 normiert.

Basisfunktionen:

Die Einelektronenfunktionen φ_i werden durch eine Linearkombination von Basisfunktionen f_j dargestellt. Diese Basisfunktionen f_j waren bei unseren Rechnungen immer gruppierte Gaußfunktionen (GGF's):

$$(1') \quad \varphi_i = \sum_{j=1}^{L} c_{ij} f_j ; \; f_j = \sum_{p=1}^{Z(j)} a_p \exp\{-\eta_p (\underline{r}-\underline{r}_p)^2\}$$

Hierbei ist L die Dimension der Basis, Z(j) die Anzahl der GF's in einer Gruppe.
Die abgekürzte Schreibweise:

(2') (5,1,1,1)

soll nun folgendes bedeuten: Alle GF's sind so geordnet, daß deren η-Werte monoton fallen. Die Zahlen in der Klammer von (2') geben die Z(j)-Werte in (1') an. In (2') sind also die 5 GF's mit den größten η-Werten zu einer Basisfunktion (=GGF) f_j zusammengefaßt, wobei die η_p-Werte optimisiert und die a_p-Werte durch SCF-Rechnungen an Atomen bestimmt sind [36].Die nächsten Z(j)-Werte sind in (2') alle 1, d.h. wir haben als Basisfunktionen ungruppierte GF's.

Operatoren:

Nichtrelativistischer Hamiltonoperator in der Born-Oppenheimer Näherung für 2N Elektronen im Atom oder Molekül:

$$H = \sum_{i=1}^{2N} - (\frac{1}{2} \Delta_i + \sum_{\alpha} \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}}) + \sum_{i<j}^{2N} \frac{1}{r_{ij}} = \sum_{i=1}^{2N} h_i + \sum_{i<j}^{2N} g_{ij}$$

Zweielektronenoperator: $g = \sum_{i>j} g_{ij}$

Antisymmetrisierungsoperator: $A = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{p} \varepsilon_p P$ (P=Permutationen)

Matrixelemente:

$$(\bar{\Phi}|H|\Psi) = \int \bar{\Phi}^* H \Psi d\tau$$

$$(\varphi_i\varphi_j|\chi_r\chi_s) = \int \varphi_i^*(1)\,\varphi_j^*(2)\,\frac{1}{r_{12}}\,\chi_r(1)\chi_s(2)\,d\tau_1\,d\tau_2$$

$$(\varphi_i|\chi_n) = \int \varphi_i^*(1)\chi_n(1)\,d\tau_1$$

Bezeichnungen:

$\bar{\Phi}_{i\bar{j}}^{n\bar{m}} \equiv \bar{\Phi}(\varphi_i \to \chi_n;\ \bar{\varphi}_j \to \bar{\chi}_m)$; $\bar{\Phi}$: lokalisierte HF-Determinante,

φ_i: HF-Orbitale, χ_n, χ_m PNO's.

Begriffe:

Korrelationsenergie: Gesamtenergie minus HF-Energie

"ab-initio"-Berechnung: Berechnung ohne vorherige Kenntnis der exakten oder genäherten Wellenfunktion

Paaradditionsfehler: siehe Kap. IVc

Paarenergie: Die zu einer Paarfunktion gehörende Energie

Abkürzungen:

CEPA:	Coupled electron pair approximation
CI:	Configuration interaction
GF:	Gauß-Funktion: $\exp(-\eta(\underline{r}-\underline{r}_o)^2)$
GGF:	Gruppierte GF
IEPA:	Independent electron pair approximation
ININ:	Intrapaar-Intrapaar PAF
INSI:	Intrapaar-Interpaar Sing. PAF
INTRI:	Intrapaar-Interpaar Trip. PAF
MO:	Molekülorbital
NO:	Natürliches Orbital
PAF:	Paaradditionsfehler

PNO:	Pseudonatürliches Orbital
SISI:	Interpaar Sing. - Interpaar Sing. PAF
SITRI:	Interpaar Sing. - Interpaar Tripl. PAF
STO:	Slater-Typ-Orbital
TRITRI:	Interpaar Triplett - Interpaar Triplett PAF
WF:	Wellenfunktion
WW:	Wechselwirkung

Formeln werden durchnumeriert (12)

Literaturzitate werden durch [23] gekennzeichnet.

Kap. II: Zusammenfassung:

In der vorliegenden Arbeit werden bei den bislang besten PNO-CI-Rechnungen an den Molekülen CH_5^+ und OH_3^+ (sowie CH_4, C_2H_4 und H_2O) die Energien von verschiedenen Näherungsstufen miteinander verglichen. Hierbei handelt es sich im einzelnen um:

1. Die Energie der normierten IEPA-Funktion,
2. Die Energie der normierten IEPA-Funktion mit den Paaradditionsfehlern,
3. Teil CI-Rechnungen mit einem Parameter, 3 und N^2-Parametern (wobei N die Zahl der Elektronenpaare ist),
4. Eine vollständige CI-Rechnung.

Die Abhängigkeit der einzelnen Paaradditionsfehler von der Konformation des Moleküls, der Basis und der Zahl der NO's wird diskutiert. Ferner wird untersucht, wieweit sich die IEPA-Methode verbessern läßt, wenn man die Hauptfehler (d.h. das Nullsetzen der sog. Paaradditionsfehler (siehe Kap. IVc)) nicht korrigiert.

Mit Hilfe der von W. Meyer entwickelten CEPA-Methode wird die Struktur des CH_5^+-Ions sowie die Inversionsbarriere des OH_3^+-Ions bestimmt.

Ferner wird diskutiert, wieweit man durch Wahl besserer Basisfunktionen sowie durch Fortlassen geeigneter sehr kleiner Terme den Rechenaufwand bei großen Molekülen reduzieren kann ohne die Zuverlässigkeit der Ergebnisse nennenswert zu beeinträchtigen.

Kap. III: Einleitung

Eines der Hauptziele der Quantenchemie ist die hinreichend genaue "ab-initio" Berechnung großer Systeme. In den letzten Jahren hat man hier zwar große Fortschritte erzielt, jedoch ist die Berechnung der Korrelationsenergie bei Molekülen mit mehr als 30 Elektronen bisher noch nicht möglich. Eines der Ziele dieser Arbeit war es zunächst einmal herauszufinden, wieweit die IEPA-Methode bzw. die IEPA-Methode mit bestimmten Verbesserungen geeignet ist für die Strukturbestimmung kleiner Systeme. Hierzu wurden im wesentlichen die Moleküle CH_5^+ und OH_3^+ untersucht. Diese beiden Moleküle eignen sich aus unterschiedlichen Gründen besonders gut für eine Untersuchung der Güte der IEPA-Methode: Das CH_5^+-Ion ist eine Elektronenmangelverbindung [1]. Infolgedessen ist eine zufriedenstellende Lokalisierung hier kaum möglich. Da aber die IEPA-Energien stark von der Art der Lokalisierung abhängen, war eine genauere Untersuchung notwendig. Beim OH_3^+-Ion ist wegen der relativ großen Überlappung der lokalisierten MO's (siehe Kap. IVb) mit großen Paaradditionsfehlern zu rechnen. Hinzu kommt, daß auch hier, wenn das OH_3^+-Ion D_{3h}-Symmetrie hat, Schwierigkeiten bei der Lokalisierung auftreten. Als Ergebnis erhalten wir, daß zumindest für das OH_3^+-Ion die IEPA-Methode weitgehend versagt, weil hier die Summe der absoluten Fehler bei der Bestimmung der Korrelationsenergie in der Größenordnung von 30 % der berechneten Korrelationsenergie liegen.

Eine Lösung dieser Schwierigkeiten kann man durch volle CI-Rechnungen unter Verwendung von NO's durchführen, was z. B. von W. Meyer [2,3] praktiziert wird. Für große Systeme ist eine derartige volle CI-Rechnung jedoch zu aufwendig. Darum war es das Hauptziel dieser Arbeit, herauszufinden, wie groß die einzelnen Fehler beim IEPA-Verfahren sind. Dazu mußten u.a. die Paaradditionsfehler (siehe Kap.IVc)

explizit berechnet werden. Ungefähr 40 % der für diese Berechnungen notwendigen Programmierarbeiten waren bereits abgeschlossen als uns Prof. Dr. W. Meyer sein Programm Molpro III zur Verfügung stellte. Mit Hilfe dieses Programms war eine recht detaillierte Untersuchung möglich, welche Verbesserungen des IEPA-Verfahrens möglich und welche nötig sind. Es zeigt sich, daß bei großen Molekülen die meisten Paaradditionsfehler vernachlässigt werden können, und daß man in guter Näherung die Dimension der CI-Entwicklung um einen Faktor 5-10 reduzieren kann.

Ferner wurde der Einfluß der Lokalisierung, der Basis und der Anzahl der NO's auf die Größe der einzelnen Paaradditionsfehler untersucht. Naheliegende Vermutungen, daß die Größe der einzelnen Paaradditionsfehler proportional zur Größe der Basis und zur Anzahl der NO's ist, erweisen sich als richtig, jedoch gilt das gleiche nicht für die Summe der Paaradditionsfehler, d.h. für den Gesamtfehler,der bei der IEPA-Methode auftritt. Die Ursache hierfür liegt darin, daß die negativen Paaradditionsfehler stärker wachsen können als die positiven.

In dieser Arbeit werden ferner die bislang für Molekülrechnungen üblichen Basisfunktionen (Gaussfunktionen und Slaterfunktionen) sowie andere Funktionen hinsichtlich ihrer Tauglichkeit für große Moleküle untersucht. Dabei werden als Kriterien für die Tauglichkeit die numerische Stabilität, die Zahl der zu berechnenden Integrale, die Lokalisierbarkeit der SCF-Orbitale, die für die Erreichung einer bestimmten Gesamtenergie notwendige Anzahl von Basisfunktionen sowie die gesamte Rechenzeit für die Integrale verwendet. Berücksichtigt man alle diese Faktoren, so zeigt es sich, daß vermutlich die gleichzeitige Verwendung von drei verschiedenen Arten von Basisfunktionen am optimalsten ist:

Für die Elektronenspitzen an den Kernen verwendet man Gaussfunktionen, für die Darstellung der Bindungen abgeschnittene Gaussfunktionen (hier werden 3 verschiedene Vorschläge gemacht) und für die Basisfunktionen, die an der Peripherie des Moleküls liegen (ausführliche Diskussion siehe Kap. VII) verwendet man am besten anisotrope Gaussfunktionen.

Kap. IV: Theoretische Grundlagen

a) Konfigurationswechselwirkung (CI) und die Definition der NO's

Ein wichtiges Problem der Quantenchemie besteht darin, brauchbare Methoden zu entwickeln, die über die SCF-Näherung hinausgehen und es gestatten, Korrelationseffekte zu berechnen. Eine derartige Methode ist die CI-Methode. Ausgehend von einer Menge von M Spinorbitalen φ_l (l=1,2,...M) führt man eine Entwicklung der N-Elektronenwellenfunktion $\Psi(x_1,\ldots,x_N)$ nach Slaterdeterminanten durch:

$$\Psi = \sum C_L \Psi_L \; ; \; L = 1, \ldots \binom{M}{N} \qquad (1)$$

Hierbei ist:

$$\Psi_L(x_1,\ldots,x_N) = A(\varphi_{l_1},\ldots\varphi_{l_N})$$

$$L = (l_1,\ldots l_N);\; 1 \leq l_1 < \ldots < l_N \leq M;\; N \leq M$$

Bilden nun die φ_l im Grenzfall $M \to \infty$ ein vollständiges System von Einteilchenfunktionen, so ist die Gesamtheit der Ψ_L eine vollständige Basis des N-Teilchenraumes [4]. Durch die Entwicklung (1) ist im Prinzip eine beliebig genaue Approximation einer exakten Wellenfunktion möglich.

Die zur Wellenfunktion Ψ gehörige Energie ist nach (1):

$$E = \sum_K \sum_L C_K\, C_L\, H_{KL} / \left(\sum_K \sum_L C_K\, C_L\, S_{KL}\right) \qquad (2)$$

Hierbei ist:

$$H_{KL} = (\Psi_K,\, H\Psi_L),\; S_{KL} = (\Psi_K, \Psi_L)$$

Zur Berechnung der CI-Entwicklungskoeffizienten C_L erhält man mit dem Variationsprinzip aus (2) das lineare Gleichungssystem:

$$\sum_L H_{KL}\, C_L = E \sum_L S_{KL}\, C_L \qquad (3)$$

Die Anzahl der Ψ_L steigt mit $\binom{M}{N}$ an; außerdem ist i.a. die Konvergenz*) einer CI-Entwicklung sehr schlecht.

Eine erfolgreiche und weitgehende Anwendung des CI-Verfahrens ist daher an die Lösung der folgenden Probleme gebunden:

1. Welche Basis $\{\varphi_l\}$ gewährleistet eine optimale Konvergenz der CI-Entwiclung?
2. Wie kann man dadurch die Anzahl der Ψ_L reduzieren, daß man von vornherein die zur Energie wenig beitragenden Ψ_L wegläßt?

Diese zentrale Fragestellung führte zur Einführung und Untersuchung der reduzierten Dichtematrizen und NO's [5-8].

Zuerst wollen wir sehen, was NO's sind und welche Bedeutung sie haben. Dazu definieren wir die Dichtematrix p-ter Ordnung der antisymmetrischen N-Elektronenwellenfunktion $\Psi(x_1,\ldots,x_N)$ in der Normierung von P.-O. Löwdin [4] durch:

$$\Gamma^{(p)}(x|x') = \binom{N}{p} \int \Psi(x,y)\; \Psi^*(x',y)\,dy \qquad 1 \le p \le N \qquad (4)$$

Hierbei sind x, x' p-Teilchen und y (N-p)-Teilchenkoordinaten. Da in der Quantenchemie nur Ein- und Zweiteilchenoperatoren auftreten, reicht die Kenntnis von $\Gamma^{(2)}$ zur Be-

*) Unter der Konvergenz einer CI-Entwicklung $\Psi = \sum_{K=1}^{m} C_K \Psi_K$ im Rahmen einer endlichen Basis wollen wir die Konvergenz der Partialsummen $S(n) = \sum_{K=1}^{n} |C_K|^2$, n=1,...,m gegen S(m) verstehen.

schreibung der betrachteten Systeme völlig aus. Wir definieren nun:

Ist $\chi_i^{(p)}(x)$ Eigenfunktion von $\Gamma^{(p)}(x|x')$ zum Eigenwert $\mu_i^{(p)}$, d.h.:

$$\int \Gamma^{(p)}(x|x')\chi_i^{(p)}(x')dx' = \mu_i^{(p)}\chi_i^{(p)}(x) \qquad (5)$$

so heißt $\chi_i^{(p)}$ nach Coleman [9] eine natürliche p-Elektronen funktion und $\mu_i^{(p)}$ ihre Besetzungszahl bezüglich Ψ. Für p=1 und p=2 werden $\chi^{(1)}(x) = \chi(x)$ und $\chi^{(2)}(x_1,x_2)$ als natürliche Spinorbitale (NSO) bzw. als natürliche Spingeminale (NSG) bezeichnet. Die Eigenfunktionen der spinunabhängigen Dichtematrizen 1. und 2. Ordnung werden natürliche Orbitale (NO) bzw. natürliche Geminale (NG) genannt.

Die Bedeutung dieser p-Funktionen erkennt man aus den beiden folgenden Sätzen ([10],[11]):

Satz 1: Ist $\Psi(x,y)$ eine quadratintegrierbare Funktion, so läßt sich $\Psi(x,y)$ entwickeln:

$$\Psi(x,y) = \sum_i \lambda_i\, g_i(x) f_i(y) \qquad (6)$$

$$\text{mit } \lambda_i \geq \lambda_j > 0 \quad \text{für } i > j$$

Die Funktionen $g_i(x)$ und $f_i(y)$ von p bzw. (N-p) Teilchenkoordinaten sind normierbar und erfüllen die Relationen:

$$(g_i, g_j) = \delta_{ij},\ (f_i,f_j) = \delta_{ij} \qquad (7)$$

Ist $\Psi(x,y)$ antisymmetrisch in den N Koordinaten, so sind $g_i(x)$ und $f_i(y)$ auch antisymmetrisch in ihren p bzw. (N-p) Koordinaten. Die Dichtematrix der Ordnung p ergibt sich dann mit (4), (6) und (7) zu:

$$\Gamma^{(p)}(y|y') = \binom{N}{p} \sum_i \lambda_i^2\, f_i(y) f_i(y') \qquad (8)$$

Hieraus folgern wir: Die f_i sind natürliche Funktionen für p-Elektronen mit den Besetzungszahlen $\binom{N}{p} \cdot \lambda_i^2$.

Für die Approximation von (x,y) durch die Reihe:

$$\sum_{i,k=1}^{n} C_{ik}\, \xi_i^{(p)}(x)\, \xi_k^{(N-p)}(y) \qquad (9)$$

gilt der Satz 2: Der Fehler

$$\Delta = \| \Psi(x,y) - \sum_{i,k=1}^{n} C_{ik}\, \xi_i^{(p)}(x)\, \xi_k^{(N-p)}(y) \|^2$$

nimmt bei gegebenem Ψ, festem n und variablen C_{ik}, $\xi_i^{(p)}$, $\xi_k^{(N-p)}$ ein Minimum an, wenn $\xi_i^{(p)}$ und $\xi_k^{(N-p)}$ die natürlichen p- bzw. (N-p)-Funktionen von Ψ sind und die Entwicklung (9) die Form (6) hat. Für eine Approximation der Ψ-Funktion durch eine Reihe (9) sind daher die natürlichen Funktionen in zweierlei Hinsicht ausgezeichnet:

1. Die Approximation ist im Sinne des Satzes 2 optimal, da Δ ein Minimum annimmt.
2. Bei der Entwicklung von Ψ nach natürlichen Funktionen in der Form der Gleichung (6) gilt:

$$C_{ik} = 0 \qquad \text{für } i \neq k$$

d.h. (9) nimmt Diagonalgestalt an.

Systeme mit zwei Elektronen sind besonders für eine NO-Entwicklung geeignet. Für eine Singulett-Wellenfunktion läßt sich der Ortsanteil mit (6) und (9) in der einfachen Form entwickeln [10]:

$$\Psi = \sum_i \lambda_i\, \chi_i^* \chi_i \qquad (10)$$

b) Die PNO-IEPA-Methode

Wir wollen uns im Folgenden auf Systeme mit abgeschlossenen Schalen beschränken. Man beginnt bei der IEPA-Methode immer mit einer SCF-Rechnung. Die HF-Funktion Φ_{HF} ist sicher nicht in jeder Hinsicht der günstigste Ausgangspunkt zur Berechnung der Korrelationsenergie [12,13]. Da die HF-Determinante jedoch relativ einfach zu berechnen ist, wird diese Methode gewählt. Im Rahmen dieser Näherung sind die HF-Orbitale gleichzeitig NSO's.

Im nächsten Schritt unterwirft man die SCF-MO's einer unitären Transformation, um sie zu lokalisieren. Hierzu wird häufig die Methode von Foster und Boys [14] verwendet. Die Wahl von lokalisierten MO's erleichtert die Interpretation der Ergebnisse, jedoch ist zu beachten, daß die IEPA-Resultate sehr stark von der besonderen Art der Lokalisierung abhängen [15]. Wir gehen nun von der lokalisierten HF-Determinante

$$\Phi_{HF}^{lok} = \frac{1}{\sqrt{(2N)!}} |\varphi_1 \bar{\varphi}_1 \varphi_2 \bar{\varphi}_2 \ldots\ldots \varphi_N \bar{\varphi}_N| \qquad (11)$$

aus und untersuchen den Einfluß von Doppelanregungen von Φ_{HF}^{lok} auf die Gesamtenergie. Im Rahmen der IEPA-Näherung ergeben Einfachanregungen nach dem Brillouin-Theorem [16] keinen Beitrag. Bei den Doppelanregungen, die wir im folgenden auch als Paaranregungen bezeichnen, ersetzen wir Φ_{HF}^{lok} durch eine Linearkombination von Slaterdeterminanten, in denen jeweils 2 MO's (z.B. φ_i, $\bar{\varphi}_j$) durch 2-Elektronen NO's ersetzt sind. Die gesamte Wellenfunktion ist dann eine Linearkombination von Φ_{HF}^{lok} und von solchen Slaterdeterminanten, die sich von der Grundkonfiguration in jeweils 2 Spinorbitalen unterscheiden.

Diese virtuellen Orbitale beschreiben zusammen mit den ersetzten Orbitalen (z. B. φ_i, $\bar{\varphi}_j$) ein Elektronenpaar, das sich im HF-Feld der übrigen (2N-2) Elektronen bewegt. Für jedes mögliche Elektronenpaar lösen wir näherungsweise die entsprechende Zweiteilchen-Schrödingergleichung. Die dazugehörigen Paarfunktionen u(1,2) werden bei der PNO-IEPA-Methode nach natürlichen Orbitalen (siehe (5), (10)) entwickelt.

Wir haben so für jedes mögliche Elektronenpaar eine Gesamtwellenfunktion, die aus einer Linearkombination von Ψ_{HF}^{lok} und solchen Slaterdeterminanten besteht, in denen die diesem Elektronenpaar entsprechenden zwei MO's durch die NO's der dazugehörigen Paarfunktion ersetzt sind. Mit dieser Linearkombination wird dann eine CI-Rechnung durchgeführt (siehe Gl. (2) und (3)). Je nachdem, ob die beiden Elektronen zum gleichen oder zu verschiedenen lokalisierten Elektronenpaaren gehören, nennen wir die dazugehörigen Energiebeiträge Intrapaarenergiebeiträge ε_{ii} oder Interpaarenergiebeiträge ε_{ij}.

Zu den Intrapaarenergiebeiträgen gehören folgende Anregungstypen unserer Ausgangsdeterminante (11):

$$\Phi_{i\bar{i}}^{m\bar{m}} = \frac{1}{\sqrt{(2N)!}} |\varphi_1 \bar{\varphi}_1 \cdots\cdots \chi_m^i \bar{\chi}_m^i \cdots\cdots \varphi_N \bar{\varphi}_N| \qquad (12)$$

Hierbei werden also die lokalisierten HF-Spinorbitale φ_i, $\bar{\varphi}_i$ mit dem gemeinsamen Ortsanteil φ_i des i-ten lokalisierten Elektronenpaares durch χ_r^i, $\bar{\chi}_r^i$ ersetzt. Was die Berechnung der Zweielektronen-PNO's anbelangt, so verweisen wir auf die Literatur [1], [3], [17], [18], [19], [23].

Mit Hilfe des Ansatzes (hier ist ${}^{J}\Phi_i$ nicht normiert!):

$$a_o \Phi_{HF}^{lok} + \sum_m a_m \Phi_{i\bar{i}}^{m\bar{m}} = a_o (\Phi_{HF}^{lok} + {}^{J}C_i \, {}^{J}\Phi_i) = a_o (\Phi_{HF}^{lok} + {}^{J}\hat{\Phi}_i) \quad (13)$$

erhalten wir die Energie $E_{HF} + \varepsilon_{ii}$.

Bei den Interpaarenergien $\varepsilon_{ij} (i \neq j)$ haben wir zwei verschiedene Typen, je nachdem ob die angeregten Orbitale zu einem Singulett- oder einem Triplett-Zustand gekoppelt sind. Im Singulettfall haben wir zur Bestimmung der Paarenergien ${}^{S}\varepsilon_{ij}$ eine CI-Rechnung mit dem Ansatz:

$$b_o \Phi_{HF}^{lok} + \sum_n \frac{b_n}{\sqrt{2}} (\Phi_{\bar{i}\bar{j}}^{n\bar{n}} + \Phi_{ij}^{n\bar{n}}) = b_o \, (\Phi_{HF}^{lok} + {}^{S}C_{ij} \, {}^{S}\Phi_{ij}) = \quad (14)$$

$$= b_o \, (\Phi_{HF}^{lok} + {}^{S}\hat{\Phi}_{ij})$$

zu machen, wohingegen wir im Triplettfall zur Bestimmung der Paarenergien ${}^{T}\varepsilon_{ij}$ den Ansatz haben:

$$C_o \Phi_{HF}^{lok} + \sum_r \frac{1}{\sqrt{3}} \, C_r \Big[\frac{1}{2} (\Phi_{i\bar{j}}^{r\bar{r}'} - \Phi_{i\bar{j}}^{r\bar{r}} + \Phi_{\bar{i}j}^{\bar{r}r'} - \Phi_{\bar{i}j}^{\bar{r}'r}) +$$

$$+ \Phi_{\bar{i}\bar{j}}^{\bar{r}\bar{r}'} + \Phi_{ij}^{rr'} \Big] = C_o (\Phi_{HF}^{lok} + {}^{T}C_{ij} \, {}^{T}\Phi_{ij}) = \quad (15)$$

$$= C_o ({}^{lok}_{HF} + {}^{T}\hat{\Phi}_{ij})$$

Alle NO's sind hierbei orthogonal zu den HF-Orbitalen. Ferner sind alle NO's eines bestimmten Paares zueinander orthogonal. Im Triplettfall, wo wir Paare von NO's haben, gilt:

$$({}^{T}x_r | {}^{T}x_S) = \delta_{rs}; \; ({}^{T}x_{r'} | {}^{T}x_{s'}) = \delta_{r's'}; \; ({}^{T}x_r | {}^{T}x_{s'}) = 0 \quad (16)$$

Entscheidend ist nun, daß die NO's verschiedener Paare nicht zueinander orthogonal sind. Bei der Berechnung der Gesamtenergie treten daher gewisse Kopplungsterme, die sog. Paaradditionsfehler (siehe Kap. IVc) auf. Diese werden bei der IEPA-Näherung Null gesetzt, was häufig eine zu grobe Näherung ist.
Außerdem wird bei der IEPA-Methode noch eine weitere Näherung gemacht: Die Gesamtwellenfunktion

$$\text{IEPA} = \Phi_{HF}^{lok} + \sum_{i} J_{\Phi_i}^{\ast} + \sum_{i<j} ({}^{S}_{ij} + {}^{T}_{ij}) \qquad (17)$$

wird für die Energieberechnung nicht normiert. Hierdurch werden in guter Näherung die wichtigsten Vielfachanregungen mitberücksichtigt. Diese sind Produkte von Doppelanregungen ("unlinked clusters") wie von Goldstone [20] und vor allem von Sinanoglu [21] gezeigt wurde. Für die Gesamtenergie erhält man mit diesen voneinander völlig unabhängigen Näherungen:

$$E_{IEPA} = E_{HF} + \sum_{i} \varepsilon_{ii} + \sum_{i<j} ({}^{S}\varepsilon_{ij} + {}^{T}\varepsilon_{ij}) \qquad (18)$$

Das wollen wir an einem einfachen Beispiel erläutern: Wir nehmen an, daß wir n He-Atome haben, die voneinander einen derart großen Abstand haben sollen, daß alle WW zwischen den He-Atomen vernachlässigbar sind, was insbesondere heißt, daß alle Interpaarbeiträge der Korrelationsenergie Null sind. Wenn ε die exakte Intrapaarenergie eines He-Atoms ist, so gilt für dessen Gesamtenergie:

$$E(He) = E_{HF}\ (He) + \varepsilon$$

Für das System aller n He-Atome muß dann für die Gesamtenergie gelten

$$E_G = n \cdot E(He) = n \cdot E_{HF}\ (He) + n\varepsilon = E_{HF}^{G} + \sum_{i=1}^{n} \varepsilon$$

Das ist in diesem speziellen Fall exakt auch das Ergebnis, was uns die IEPA-Näherung (siehe Gl.(18)) liefert. Hierbei sind wir bei der Energieberechnung von der nichtnormierten WF in Gl. (17) ausgegangen. Machen wir dagegen für das Gesamtsystem eine CI-Rechnung, so müssen wir von der normierten WF

$$\Psi(CI) = (1 + n^2 S)^{-1/2} \; (\Phi_{HF} + n \, {}^{J}\hat{\Phi}) \quad \text{mit} \quad S = ({}^{J}\hat{\Phi} \,|\, {}^{J}\hat{\Phi})$$

ausgehen und erhalten ein falsches Ergebnis:

$$E(CI) = (1+n^2 S)^{-1} \; E_G$$

Wir wollen noch auf Folgendes hinweisen: Alle verwendeten NO's sind (genäherte) Zweielektronen-NO's für die einzelnen Paare, aber sie sind keine Zweielektronen-NO's der Gesamtwellenfunktion wie sie in (5) definiert wurden. Tatsächlich können wegen der WW (Paaradditionsfehler) zwischen den einzelnen Paaren die bei IEPA verwendeten NO's von den NO's der Gesamtwellenfunktion ganz verschieden sein [3]. Die NO's der einzelnen Paare werden deshalb oft als PNO's (Pseudo-natürliche Orbitale) [22] bezeichnet. Da außerdem die HF-Orbitale irgendeiner unitären Transformation unterworfen werden können, sind die PNO's natürlich nicht eindeutig definiert. Aber wenn eine bestimmte unitäre Transformation einmal gewählt ist, dann sind die NOP's auch wohl definiert.

c) Die PNO-CI- und die CEPA-Methode

Bei der PNO-CI-Methode von Meyer [3] werden die PNO's genau so definiert wie bei der PNO-IEPA-Methode. Wir haben also auch hier eine Nichtorthogonalität zwischen den NO's der verschiedenen Paare. Gegenüber der PNO-IEPA-Methode beseitigen wir hier den Hauptfehler dieser Methode, nämlich die

Vernachlässigung der Paaradditionsfehler (PAF). Der zeitliche Aufwand für die numerische Berechnung der PAF's ist nicht sehr groß. Er beträgt bei den Molekülen CH_5^+ und OH_3^+ ungefähr 25 % der gesamten Rechenzeit. Es ist jedoch hierbei zu beachten, daß, wenn man keinerlei Vernachlässigungen bei der Berechnung der PAF's macht, der Rechenaufwand mit N^8 ansteigt (N ist die Anzahl der Elektronen; siehe hierzu Kap. VII).

Die einzelnen Paarfunktionen ${}^{J}\varphi_i$, ${}^{S}\varphi_{ij}$ und ${}^{T}\varphi_{ij}$ (siehe (13), (14), (15)) sind - wie man leicht sieht - zwar alle zueinander orthogonal, jedoch erhalten wir, wie wir im Folgenden sehen werden, bei der Energieberechnung Kopplungsterme, nämlich die Paaradditionsfehler. Hiervon gibt es insgesamt 6 Haupttypen. Im einzelnen sind das:

1. Intrapaar i - Intrapaar k Kopplung
2. Interpaar Sing. ij - Interpaar Sing. kl Kopplung
3. Interpaar Tripl. ij - Interpaar Tripl.kl "
4. Intrapaar i - Interpaar Sing. kl "
5. Intrapaar i - Interpaar Tripl. kl "
6. Interpaar Sing. ij - Interpaar Tripl. kl "

Da unseres Wissens nach die analytischen Ausdrücke für die PAF's noch nicht publiziert worden sind, werden die Ergebnisse hier kurz zusammengestellt. Zur Abkürzung setzen wir für die HF-Orbitale:

$$\varphi_1 \equiv 1;\ \varphi_i \equiv i;\ \varphi_j \equiv j;\ \varphi_k \equiv k;\ \varphi_l \equiv l;\ \varphi_N \equiv N$$

Für die NO's gilt entsprechend:

$$J\chi_m \equiv m;\ S\chi_n \equiv n;\ T\chi_r \equiv r;\ T\chi_s \equiv S$$

Ferner gibt z. B. Z_i an, wieviele NO's zum i-ten Paar gehören.

Wegen des hohen Rechenaufwandes soll nur im einfachsten Fall, nämlich für Typ 1 die Herleitung durchgeführt werden:

1. Intrapaar i - Intrapaar k Typ:

Mit (12) und (13) erhalten wir (Einteilchenoperatoren ergeben keinen Beitrag):

$$({}^{J}C_i\ {}^{J}\Phi_i|g|{}^{J}C_k\ {}^{J}\Phi_k) = {}^{J}C_i\ {}^{J}C_k \sum_{m=2}^{Z_i} \sum_{m'=2}^{Z_k} a_m^i\, a_{m'}^k \left\{ \frac{1}{(2N)!} \right. \tag{19}$$

$$\left. \cdot(|1\ \bar{1}\ .....m\ \bar{m}\ .....N\ \bar{N}|g|1\ \bar{1}\ .....m'\bar{m}'.....N\ \bar{N}|) \right\}$$

Durch Integration über alle HF-Orbitale bis auf die Orbitale m $\bar{m}$ und j $\bar{j}$ bei der ersten Determinante und die Orbitale m m' und l $\bar{l}$ bei der zweiten Determinante erhält man für den in { } stehenden Ausdruck von (19):

$$= \frac{1}{(2N)!}\,(2N-4)!\cdot\binom{2N}{4}\cdot \sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{N} \sum_{\substack{l=1\\ l\neq k}}^{N} (|m\ \bar{m}\ j\ \bar{j}|g|m'\ \bar{m}'\ l\ \bar{l}|) \tag{20}$$

Hierbei kommt der Faktor (2N-4)! durch die Integration über die (2N-4) orthonormierten HF-Orbitale zustande; den Faktor $\binom{2N}{4}$ erhält man durch die Anzahl der Möglichkeiten, 4 bestimmte Orbitale aus den 2N Orbitalen zu wählen. Die Summen über j und l ergeben sich daraus, daß wir alle möglichen Kombinationen mitnehmen, die einen Beitrag liefern könnten.

Wir wollen nun einen der Summanden aus (20) entwickeln. Es gelten die Orthogonalitätsrelationen:

$$(m|1) = 0;\ (m'|j) = 0;\ (j|1) = \delta_{j1} \tag{21}$$

Somit erhalten wir (Integration über Teilchen 4):

$$(|m\ \bar{m}\ j\ \bar{j}|g|m'\ \bar{m}'\ 1\ 1|) =$$

$$(m|m')\cdot(|\bar{m}\ j\ \bar{j}|g|\bar{m}'\ 1\ \bar{1}|) + (\bar{m}|\bar{m}')(|m\ j\ \bar{j}|g|m'\ 1\ \bar{1}|)$$

$$+\ \delta_{j1}\cdot(|m\ \bar{m}\ \bar{j}|g|m'\ \bar{m}'\ \bar{1}|) + \delta_{j1}(|m\ \bar{m}\ j|g|m'\ \bar{m}'\ 1|)$$

$$= 2\cdot\Big\{(m|m')^2\cdot(|j\ \bar{j}|g|1\ \bar{1}|) + 2(m|m')\cdot\delta_{j1}(|m\ j|g|m'\ 1|)$$

$$+2(m|m')\delta_{j1}\cdot(|\bar{m}\ j|g|\bar{m}'\ j|) + \delta_{j1}^2\cdot(|m\ \bar{m}|g|m'\ \bar{m}'|)\Big\}$$

Wir entwickeln nun noch die Determinanten 2. Grades und integrieren über den Spin:

$$= 4(m|m')^2\ (j\ j|1\ 1) + 8(m|m')\big[2(m\ j|m'\ j) - (m\ j|j\ m')\big] +$$

$$+\ 4(m\ m|m'\ m')$$

Insgesamt erhalten wir so für den Intrapaar i - Intrapaar k Typ ($i \neq k$):

$$({}^{J}C_i\ {}^{J}{}_i|g|{}^{J}C_k\ {}^{J}{}_k) = \frac{1}{6}\ {}^{J}C_i\ {}^{J}C_k \sum_{n=2}^{Z_i}\sum_{m=2}^{Z_k} a_m^i\ a_m^k\cdot\Big\{$$

$$(m\ m|m'\ m') + \sum_{\substack{j=1\\ j\neq i;\, j\neq k}}^{N}\Big[(m|m')\cdot|2(m\ j|m'\ j)-(m\ j|j\ m')\Big] +$$

$$+\sum_{\substack{l=1\\ l\neq i,k}}^{N}(j\ j|1\ 1)\cdot(m|m')^2\Big\}$$

Dieser "In-In" PAF-Typ hängt offensichtlich, vor allem wegen des letzten Terms, sehr stark von der Lokalisierung ab.

2. Interpaar Sing. ij - Interpaar Sing. kl:

Mit Hilfe von (14) erhalten wir hier analog zum In-In PAF-Typ:

$$\langle {}^{S}C_{ij}\ {}^{S}\Phi_{ij}|g|{}^{S}C_{kl}\ {}^{S}\Phi_{kl}\rangle = \frac{1}{6}\ {}^{S}C_{ij}\ {}^{S}C_{kl} \sum_{n=2}^{Z_{ij}} \sum_{n'=2}^{Z_{kl}} b_n^{ij}\ b_{n'}^{kl} \Big\{ \qquad (23)$$

$$\delta_{ik}(n|n')\cdot[2(n\ j|n'\ l)-(n\ j|l\ n')]+ (n|n')^2\cdot[(i\ j|k\ l)+(ij|lk)]\Big\}$$

Hierbei ist zu beachten, daß stets gilt: i≠j; k≠l. Außerdem können wir stets setzen: j≠l. Wir haben dann zwei verschiedene Fälle: 1) i=k, 2) i≠k. Im zweiten Fall ist dieser Si-Si PAF vernachlässigbar klein.

3. Interpaar Tripl. ij - Interpaar Tripl. kl:

Auch hier gilt natürlich: i≠j; k≠l; j≠l. Wir haben hier wieder die beiden Möglichkeiten: i=k und i≠k. Mit Hilfe von (15) erhalten wir (zum Paar ij gehören die PNO's r,r' und zum Paar kl die PNO's s und s'):

$$\langle {}^{T}C_{ij}\ {}^{T}\Phi_{ij}|{}^{T}C_{kl}\ {}^{T}\Phi_{kl}\rangle = \frac{1}{18}\ {}^{T}C_{ij}\ {}^{T}C_{kl}\cdot \sum_{r=2}^{Z_{ij}} \sum_{s=2}^{Z_{kl}} C_r^{ij}\ C_s^{kl}\cdot\Big\{ \qquad (24)$$

$$\delta_{ik}\big[(r|s)(j\ r'|l\ s') - (r|s')(j\ r'|l\ s)-(r'|s)(r\ j|s'\ l)$$

$$+ (r'|s')(j\ r|l\ s)\big] + (r|s)(r'|s')\cdot[(i\ j|k\ l)-(i\ j|l\ k)]$$

$$- (r|s')\ (r'|s)[(i\ j|k\ l)-(i\ j|l\ k)]\Big\}$$

4. Intrapaar i - Interpaar Sing. kl:

Hier gilt: i≠l; k≠l. Mit Hilfe von (13) und (14) erhalten wir:

$$({}^{J}C_i\ {}^{J}\Phi_i|g|{}^{S}C_{kl}\ {}^{S}\Phi_{kl}) = \frac{\sqrt{2}}{12}\ {}^{J}C_i\ {}^{S}C_{kl} \sum_{n=2}^{Z_i} \sum_{m=2}^{Z_{kl}} a_n^i\ b_m^{kl} \cdot \tag{25}$$

$$\sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{N} (-(n|m)^2(j\ j|l\ k) - \delta_{jk}(n|m)\cdot[2(k\ n|l\ m)-(k\ n|m\ l)]$$

$$+ \delta_{jl}(n|m)\cdot[2(l\ n|m\ k)-(n\ l|m\ k)]).$$

Für den Sonderfall i=k ist wegen i≠j δ_{jk}=0.

5. Intrapaar i - Interpaar Tripl. kl:

Mit Hilfe von (13) und (15) und mit Berücksichtigung von i≠l, k≠l erhalten wir:

$$({}^{J}C_i\ {}^{J}\Phi_i|g|{}^{T}C_{kl}\ {}^{T}\Phi_{kl}) = \frac{\sqrt{3}}{6}\ {}^{J}C_i\ {}^{T}C_{kl} \cdot \sum_{n=2}^{Z_i} \sum_{r=2}^{Z_{kl}} a_n^i\ c_r^{kl}$$

$$\sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{N} (\delta_{jl}[(n|r)(n\ l|k\ r')-(n|r')(n\ l|k\ r)] - \tag{26}$$

$$-\delta_{jk}[(n|r)(n\ k|l\ r')-(n|r')(n\ k|l\ r)]).$$

Im Sonderfall i=k ist wieder δ_{jk}=0. Für den Fall i≠k sind (n|r) bzw. (n|r') klein. Da wir außerdem eine doppelte Differenzbildung von sehr kleinen Termen haben, sind diese PAF's in guter Näherung = 0, was auch durch die numerischen Ergebnisse bestätigt wird.

6. Interpaar Sing. ij - Interpaar Tripl. kl:

Mit Hilfe von (14) und (15) erhalten wir:

$$({}^{S}C_{ij}\ {}^{S}\Phi_{ij}|g|{}^{T}C_{kl}\ {}^{T}\Phi_{kl}) = \frac{1}{2\cdot\sqrt{6}}\ {}^{S}C_{ij}\ {}^{T}C_{kl}\ \sum_{n=2}^{Z_{ij}}\ \sum_{r=2}^{Z_{kl}} C_n^{ij}\ C_r^{kl}\Big\{$$

$$(n|r)\left[\delta_{ik}(j\ n|r'\ l)-\delta_{il}(j\ n|r'\ k)+\delta_{jk}(i\ n\ |r'\ l)\right. \qquad (27)$$

$$\left.-\delta_{jl}(i\ n|r'\ k)\right]-(n|r')\cdot\left[\delta_{ik}(j\ n|r\ l)-\right.$$

$$\left.-\delta_{il}(j\ n|r\ k)+\delta_{ik}(i\ n|r\ l)-\delta_{jl}(i\ n|r\ k)\right]\Big\}$$

In (27) haben wir 3 verschiedene Fälle zusammengefaßt (Es soll stets gelten: i<j; k<l):

1.) i=k, j=l; wegen i≠j und k≠l folgt: $\delta_{il} = \delta_{jk} = 0$

2.) i=k, j≠l; wegen i<j und k<l folgt dann: $\delta_{il} = \delta_{jk} = \delta_{jl} = 0$

3.) i≠k, j≠l; hier gilt: $\delta_{ik} = \delta_{jl} = \delta_{il} = \delta_{jk} = 0$, d.h. in diesem Fall ist der Term (27) identisch Null.

Nachdem wir nun die analytischen Ausdrücke für alle PAF's haben, können wir mit (2) und (3) eine CI-Rechnung durchführen. Variieren wir hierbei die Koeffizienten aller PNO's, d.h. in (22)-(27) die Koeffizienten a_m^i, b_n^{ij} und C_r^{ij}, so haben wir dann die von W.Meyer [3] angegebene PNO-CI-Methode.

Nimmt man nun analog zur IEPA-Methode auch bei der PNO-CI-Methode die wichtigsten Mehrfachanregungen ("unlinked clusters") mit, so erhält man die CEPA-Methode. Für eine genaue Darstellung der von W. Meyer entwickelten CEPA-Methode verweisen wir auf die Literatur [3] , [23]. Wir geben hier eine gute Näherungsformel für diese CEPA-Methode an. Nach Sinanoglu [21] haben wir analog zu Glg. (17) und (18) den Energienenner zu ver-

nachlässigen, wobei der HF-Koeffizient 1 ist. Dieser ist bei der PNO-CI-Methode genau wie bei der PNO-IEPA-Methode nach (13), (14) und (15):

$$1 + \sum_i \sum_m a_m^{i\,2} + \sum_{i<j} \left(\sum_n b_n^{ij\,2} + \sum_r c_r^{ij\,2} \right) = \hat{N} \qquad (28)$$

Da bei der normierten PNO-CI der HF-Koeffizient dann nach (28) $C_{HF} = 1/\sqrt{\hat{N}}$ beträgt, erhalten wir:

$$E_{CEPA} \approx \frac{1}{c_{HF}^2} \cdot E_{CI} \qquad (29)$$

Für unsere Rechnungen ist die Näherung (29) voll ausreichend. Beim CH_5^+ und OH_3^+ erhält man nach (29) gegenüber der von W. Meyer entwickelten CEPA-Methode für die Korrelationsenergie Werte, die um $4(\pm 1)^{\circ}/oo$ zu groß sind.

d) Fehler der normierten PNO-IEPA-Funktion im Verhältnis zur PNO-CI-Funktion:

Wir wollen nun etwas genauer als es in Kap. IVc geschehen ist untersuchen, wie die Abweichung der PNO-IEPA Energie gegenüber der PNO-CI Energie im einzelnen zustande kommt. Hierzu gehen wir schrittweise vor.

Mit Hilfe von Gl. (13), (14), (15) definieren wir:

$$C^2_{Intra} = \sum_i {}^J C_i^2 \qquad \hat{\Phi}_{Intra} = \sum_i {}^J C_i \; {}^J\Phi_i$$

$$ {}^S C^2_{Inter} = \sum_{i<j} {}^S C_{ij}^2 \qquad {}^S\hat{\Phi}_{Inter} = \sum_{i<j} {}^S C_{ij} \; {}^S\Phi_{ij} \qquad (30)$$

$$ {}^T C^2_{Inter} = \sum_{i<j} {}^T C_{ij}^2 \qquad {}^T\hat{\Phi}_{Inter} = \sum_{i<j} {}^T C_{ij} \; {}^T\Phi_{ij}$$

$$C^2 = C^2_{Intra} + {}^S C^2_{Inter} + {}^T C^2_{Inter}$$

Für die normierte IEPA-Funktion (IEPAN) erhalten wir:

$$\Psi_{IEPAN} = (1+C^2)^{-1/2} \, (\Phi_{HF} + \hat{\Phi}_{Intra} + {}^{S}\hat{\Phi}_{Inter} + {}^{T}\hat{\Phi}_{Inter}) \quad (31)$$

Der erste Grund für die Abweichung der IEPA-Energie gegenüber der CI-Energie ist natürlich die fehlende Normierung der WF bei der Energieberechnung. Der wesentlichste Fehler ist die Nichtberücksichtigung der PAF's, wie sie in den Glg. (22)-(27) angegeben sind. Als teilkorrigierte IEPA-Energie erhalten wir somit

$$E_o = (1+C^2)^{-1} \cdot (E_{IEPA}+PAF) = (\Psi_{IEPAN}|H|\Psi_{IEPAN}) \quad (32)$$

Der nächste wesentliche Fehler besteht darin, daß der HF-Koeffizient nicht im Rahmen der Gesamtwellenfunktion Ψ_{IEPAN} optimisiert worden ist.

Führen wir nun eine CI-Rechnung mit einem Parameter x mit Hilfe der WF:

$$\Psi(CI,\ 1P) = [(1+x)^2+C]^{-1/2} \cdot (x\,\Phi_{HF} + \Psi_{IEPA}) \quad (33)$$

durch, so zeigt es sich, daß sich der HF-Koeffizient beachtlich vergrößert und sich die Energie gegenüber der E_{CI}-Energie wesentlich verbessert (siehe Tab. 4 und Tab. 5 Da dann durch die Änderung der Normierung (siehe (33)) sich auch die Koeffizienten für die Paarfunktionen ${}^{J}C_i$, ${}^{S}C_{ij}$, ${}^{T}C_{ij}$ verkleinern, werden somit die PAF's um den Faktor $(1+C)\cdot[(1+x)^2+C]^{-1}$ kleiner. Beim CH_5^+ beträgt diese Verkleinerung im Mittel 24,5 % und beim OH_3^+ beträgt sie im Mittel 52 %.

Die Variation mit einem Parameter kann man nun auch im Rahmen einer reinen IEPA-Rechnung durchführen (d.h. alle PAF sind Null gesetzt). Man erhält dann nicht nur eine

Verbesserung der Energie (ca. 0,7 %) sondern gleichzeitig eine Verkleinerung der PAF um 12-15% bei den untersuchten 10-Elektronensystemen. Ferner würde man gemäß Formel (29) eine Korrektur in der genäherten Bestimmung der Mehrfachanregungen erhalten. Somit ist diese Optimisierung auch bei einer reinen IEPA-Rechnung sinnvoll und - da die Matrixelemente $(\Phi_{HF}|H|\Phi_p)$ bzw. $(\Phi_p|H|\Phi_p)$ bekannt sind; (Φ_p ist hier irgendeine Paarfunktion) - ohne jeden zusätzlichen Rechenaufwand möglich. Mit zunehmender Zahl von Elektronenpaaren ist diese Korrektur immer notwendiger. Beim C_2H_4 haben wir eine Reduzierung der PAF um 22,8%. Außerdem wird die IEPA-Wellenfunktion durch die Variation des HF-Parameters entscheidend verbessert.

Als nächstes wollen wir untersuchen, wieweit die Energie durch einen 3-parametrischen Ansatz (siehe (30)):

$$\Psi(CI,\ 3P)=(1+{}^{C}_{Intra}\,x^2+{}^{S}C_{Inter}\,y^2+{}^{T}C_{Inter}\,z^2)^{-1/2}$$
$$(\Phi_{HF} + x\,\hat{\Phi}_{Intra} + y\,{}^{S}\hat{\Phi}_{Inter} + z\,{}^{T}\hat{\Phi}_{Inter}) \qquad (34)$$

verbessert werden kann. Da man hier die Funktionen des gleichen Typs miteinander koppelt, sollte man hier eine weitere Energieverbesserung erwarten. Das wird auch durch die Ergebnisse (siehe Tab.4 und Tab.5) bestätigt. Wenn wir eine derartige Variation nur im Rahmen von IEPA durch führen, so erhalten wir gegenüber der mit einem HF-Parameter optimisierten Energie nur eine winzige Energieverbesserung von weniger als 0,01%.

Zuletzt führen wir noch eine volle CI-Rechnung mit allen Paarfunktionen Φ_p durch (p=1,...M=N·(N+1)/2

$$\Psi(CI,\ NP) = \sum_{p=0}^{M} C_p \Phi_p \qquad \text{mit } \Phi_0 = \Phi_{HF}$$
$$E(CI,NP) = \sum_{p}\sum_{p'} (C_p\Phi_p|H|C_{p'}\Phi_{p'})/(\sum_{p} C_p^2) \qquad (35)$$

Im Vergleich zu einer vollen CI-Rechnung mit allen PNO's sind die Ergebnisse von (35) recht zufriedenstellend (siehe Tab. 4 und 5).

Zu beachten ist - da bei dieser Untersuchung über die Fehler der IEPA-Funktion kaum Vergleichsdaten vorliegen - daß alle Rechnungen auf zwei möglichst verschiedene Arten programmiert wurden, um Programmierfehler ausschließen zu können.

Kap. V: Bestimmung der Gleichgewichtsgeometrie bei den Molekülen CH_5^+ und OH_3^+

a) Das CH_5^+-Ion

Das CH_5^+-Ion ist bereits seit 1952 [24] aus massenspektroskopischen Untersuchungen des Methans bekannt. Das Interesse an diesem Ion, das nach der klassischen Valenztheorie nicht existieren dürfte, wurde erneut durch eine Entdeckung von Olah und Mitarbeitern [25] belebt: Das CH_5^+-Ion (Metanonium-Ion) bildet sich als erstes Zwischenprodukt beim Einleiten von Methan in "Supersäure" (FSO_3-SbF_5).

Aus den Experimenten kann man zwar (wenn auch ungenau) die Protonenaffinität (d.h. der Energiegewinn bei der Reaktion $CH_4 + H^+ \rightarrow CH_5^+$) des CH_4 [26] bestimmen, jedoch keinerlei Information über die Geometrie des CH_5^+-Ions gewinnen. Hierüber konnten nur quantenchemische Rechnungen Klarheit verschaffen. Es wurden eine Reihe von quantenchemischen Rechnungen in den letzten Jahren publiziert (ab-initio-Rechnungen [27-29]; semiempirische Rechnungen [30-32].

Die ersten umfangreichen und gründlichen SCF-Rechnungen wurden von Dyczmons, Staemmler und Kutzelnigg publiziert [33]. Diese SCF-Resultate wurden von Hariharan et. al. [34] bestätigt. Diese Untersuchungen haben ergeben, daß folgende Symmetrietypen für das CH_5^+-Ion in Frage kommen:

D_{3h}, C_{4v}, C_{2v}, C_s' *) (siehe Fig. 1)

*) Die Konformation C_s' entspricht der Konformat. C_s bei älteren Rechnungen [33,35], die Konformation C_s'' ist eine Zwischenstruktur zwischen der C_{2v}- und der C_s'-Konformation.

Die energetische Reihenfolge im Rahmen der SCF-Näherung ist hierfür [vgl. Tabelle 1]:

$$E_{SCF}(D_{3h}) > E_{SCF}(C_{4v}) > E_{SCF}(C_{2v}) > E_{SCF}(C_s')$$

Ferner wurde die Energiehyperfläche in der näheren Umgebung der oben genannten 4 Konformationen untersucht. Es ergab sich, daß die D_{3h}-, die C_{4v}- und die C_{2v}-Konformationen Sattelpunkte der Energiehyperfläche sind. Nur die C_s'-Struktur stellt ein Minimum dar. Die in unserer ersten Arbeit gefundenen Gleichgewichtsgeometrien [33; Fig. 1] wurden mit einer flexiblen Basis im Rahmen der SCF-Näherung nachoptimisiert. Das Ergebnis ist in Fig. 1 zusammengestellt.

Es wurden nun zwei völlig unabhängige Rechnungen durchgeführt:
1. SCF- und IEPA-Rechnungen mit einer Basis D an der Univac 1108-Anlage in Göttingen.
2. SCF-, IEPA-, PNOCI- und CEPA-Rechnungen mit einer größeren Basis E mit dem Programm von W. Meyer an der IBM 360/91-Anlage in Garching.

Die Basis D bestand aus 10 s GF's [in der Gruppierung (5,1,1,1,2) (siehe hierzu in der Nomenklatur (2'))] und 5p GF-en [in der Gruppierung (3,2)] am C-Atom sowie 5 optimal verschobenen GF-en an den H-Atomen [in der Gruppierung (3,1,1)]. Ferner befand sich in jeder CH-Bindung noch zwei gruppierte GF-en. Das ist weitgehend äquivalent mit einem Satz von d-Funktionen mit $\eta = 0{,}8$. Nähere Einzelheiten siehe [1,33,35]. Außerdem wurde ein voller d-Satz mit $\eta = 0{,}32$ verwendet. Eine größere Basis war bei der Univac 1108-Anlage nicht möglich.

Für die Berechnung der Korrelationsenergie im Rahmen von IEPA wurde die Basis D durch zusätzliche Funktionen mit $\eta = 0{,}6$ erweitert [1,35]. Diese Erweiterung war für jedes betrachtete Elektronenpaar, dessen Paarenergie berechnet wurde, verschieden, da sich die Erweiterung der Basis nur auf das Raumgebiet (z.B. eine CH-Bindung bezog, das durch die entsprechenden lokalisierten MO's bestimmt war.

Die Basis E hingegen wurde sowohl für die SCF- wie auch für die IEPA-, PNOCI- und CEPA-Rechnungen verwendet. Sie war folgendermaßen aufgebaut: Am C-Atom ein 11s-7p Huzinaga-Basissatz [36], bei dem die s und p Orbitale mit dem kleinsten η-Wert vernachlässigt wurden; das ist deshalb sinnvoll, da es sich hier um das Zentralatom eines Kations handelt. Der verbleibende 10s-6p Satz wurde gruppiert zu [5,1,1,1,1,1] bzw. [3,1,1,1] (siehe hierzu Nomenklatur Gl. (2')). Ferner wurden am C-Atom zwei vollständige Sätze von d-Funktionen mit $\eta = 1{,}2$ und $\eta = 0{,}4$ verwendet. Die GF's an den H-Atomen waren die gleichen wie bei Basis D. Ferner befanden sich an jedem H-Atom zwei π-Funktionen mit $\eta = 0{,}6$, die um 0,124 a.E. zum C-Atom hin verschoben waren. In jeder CH-Bindung war eine entkoppelte $p\sigma$-Funktion mit $\eta = 0{,}6$.

Wir betrachten nun die Ergebnisse in Tabelle 1. Interessant ist hierbei der schon bei Rechnungen mit kleineren Basissätzen A, B und C [1,33] auftretende Effekt, daß die Energieverbesserungen bei einer Erweiterung der Basis nicht gleichmäßig sind, sondern um so größer werden, je geringer die Symmetrie der jeweiligen Konformation ist. Die einzige Ausnahme scheint die Energieverbesserung bei der C_s-Struktur zu sein; dies liegt jedoch daran, daß hier bei Basis D dieser Effekt bereits berücksichtigt wurde und eine zusätzliche s-Funktion mit $\eta = 0{,}32$ zwischen den beiden H-Atomen, für die der HCH-Winkel $40{,}8^{\circ}$ beträgt (siehe Fig.1) verwendet wurde.

Vergleichen wir nun die IEPA-Ergebnisse in Tabelle 1 miteinander, so sehen wir, daß die Energieverbesserungen bei den Rechnungen mit der Basis E gegenüber den Rechnungen mit der Basis D sehr unsystematisch sind. Die Abweichungen in 10^{-4} a.E. sind in der in Tabelle 1 vorgegebenen Reihenfolge (d.h. vom CH_4 bis zur C_s'-Konformation): 94,196,252, 155,181. Ein Hauptgrund hierfür liegt in der unterschiedlichen Lokalisierung bei den Rechnungen mit der Basis D und E. Bei der Basis D wurde soweit wie möglich lokalisiert, was - da das CH_5^+-Ion eine Elektronenmangelverbindung ist - mit einigen Schwierigkeiten verbunden war. (Einzelheiten der Lokalisierung siehe [1,35]. Andererseits wurden bei den Rechnungen mit der Basis E weitgehend symmetrieadaptierte Orbitale verwendet*), so daß eine Lokalisierung nur sehr beschränkt durchgeführt werden konnte. Da die Paaradditionsfehler aber stark von der Art der Lokalisierung abhängen (vgl. Kap.VI), darf man keine allzu große Übereinstimmung erwarten. Die Ergebnisse mit der Basis D sollten wegen der einheitlichen und vollständigen Lokalisierung zuverlässiger sein - andererseits war aber auch hier die Lokalisierung nicht zufriedenstellend; ferner war die Basis D für die IEPA-Rechnungen bei dieser doch letztlich unzureichenden Lokalisierung nicht flexibel genug und vor allen Dingen nicht für alle Konformationen gleich gut. Aus diesen Gründen sind die IEPA-Energien von beiden Rechnungen sehr unzuverlässig.

Vergleicht man die IEPA-Resultate der Basis D mit den besten uns zur Verfügung stehenden Werten - nämlich den CEPA-Wer-

---

*) Diese Orbitale waren in Bezug auf eine Spiegelung an der xy- und an der yz-Ebene entweder symmetrisch oder antisymmetrisch. Die Lokalisierung erfolgte jeweils nur innerhalb der Orbitale, die in Bezug auf diese beiden Ebenen das gleiche Symmetrieverhalten hatten.

ten (siehe Tab. 1) - so sieht man, daß die Abweichungen in 10^{-4} a.E. der Reihe nach -28,34,78,20,16 sind (wieder die gleiche Reihenfolge wie in Tab.1). Die mittlere absolute Abweichung dieser Werte von dem Mittelwert beträgt 25. Vergleichen wir das mit den Ergebnissen der Basis E, so sind die Abweichungen (wieder in 10^{-4} a.E. und in der gleichen Reihenfolge): 162,162,174,135,136,162; die mittlere absolute Abweichung dieser Werte von ihrem Mittelwert beträgt 18. Die IEPA-Ergebnisse mit der Basis E sind also trotz schlechterer Lokalisierung wegen der gleichen Basisqualität für alle Konformationen insgesamt etwas zuverlässiger.

Wir wollen nun zu den CI-Ergebnissen übergehen. Die Abweichungen von den CEPA-Werten in 10^{-4} a.E. betragen der Reihe nach (vgl. Tab.1): 123,142,141,133,130. Die mittlere absolute Abweichung vom Mittelwert beträgt hier nur 5,0. Das war auch zu erwarten, da hier ja gegenüber IEPA die größten Fehler, nämlich die Paaradditionsfehler beseitigt sind. Schaut man sich die CI-Korrelationsenergien in Tabelle 3 und die dazugehörigen HF-Koeffizienten an, so erhält man der Reihe nach unter Verwendung von Gl.(29) die genäherten CEPA-Ergebnisse, die von den nach der Methode von W.Meyer [3] berechneten Ergebnissen wie folgt abweichen (in 10^{-6} a.E.): -381,-321,-376,-342,-548,-439. Die Übereinstimmung ist, von den letzten beiden Werten einmal abgesehen, sehr gut. Der Grund, warum wir bei der C_s'- und C_s''-Konformation größere Abweichungen haben, liegt darin, daß bei der Berechnung hier nur eine Symmetrieebene verwendet werden konnte, während in den anderen Fällen 2 Symmetrieebenen berücksichtigt wurden.

Wir betrachten nun die CEPA-Ergebnisse: Die beiden Konformationen mit C_{2v}- und C_s'-Struktur sind energetisch gleich. Um zu wissen, ob zwischen den beiden Strukturen eine Ener-

giebarriere besteht, wurde eine Zwischenstruktur - in Tab.1 mit C_s'' bezeichnet - berechnet. Die Geometrie dieser C_s''-Konformation wurde wie folgt festgelegt: Es wurde das arithmetische Mittel aus den einander entsprechenden HCH-Winkeln gebildet und aus den jeweils entsprechenden CH-Abständen (siehe Fig.1) wurde das geometrische Mittel gebildet. Das Ergebnis überrascht insofern ein wenig, als die C_s''-Konformation in der CEPA-Näherung eine tiefere Energie besitzt als die C_{2v} und die C_s'-Struktur. Die Ursache hierfür liegt darin, daß wir die Geometrie der einzelnen Konformationen nur auf der SCF-Näherungsstufe bestimmt haben. Die SCF-Energie der C_s''-Struktur liegt auch - wie zu erwarten war - genau zwischen den SCF-Energien der C_{2v}- und der C_s'-Struktur.

Eine weitere Struktur (C_s''') wurde berechnet, die aus der C_s'-Konformation durch Drehung der H-Atome 3 und 4 um ihren gemeinsamen Schwerpunkt entsteht (siehe Fig.1). Wir erhalten, da Abstände und Winkel nicht nachoptimisiert wurden, eine obere Schranke für diese Rotationsbarriere. In der CEPA-Näherung beträgt sie 0,88 kcal/Mol und somit sind die H-Atome 3 und 4 frei drehbar um ihren gemeinsamen Schwerpunkt.

Die größte Änderung gegenüber den SCF- und IEPA-Ergebnissen hat sich jedoch bei der C_{4v}-Konformation ergeben. Als Maßstab nehmen wir die Energiedifferenz zwischen der C_{4v}- und C_s-Konformation. Die Energiedifferenzen betragen bei den einzelnen Verfahren:

SCF:	Basis D:	9,1	kcal/Mol;	Basis E:	9,2 kcal/Mol
IEPA:	" :	6,3	"	" :	1,8 "
CEPA:	" :	-		" :	2,45 "

Wie man sieht, liefern die SCF-Werte ein ziemlich falsches Bild. Die IEPA-Werte sind zwar "richtiger", jedoch sind die Abweichungen zwischen den beiden Rechnungen so groß, daß man an dem Wert der IEPA-Ergebnisse zweifeln muß. Die Ursache für diese Abweichungen liegen:

1. In den relativ großen PAF's bei der C_{4v}-Konformation (siehe Tab.4; die Differenz der Summen der Absolutbeträge der einzelnen PAF's zwischen der C_{4v}- und der C_s-Konformation beträgt 6,1 kcal/Mol)
2. In der unterschiedlichen Lokalisierung,
3. In der Verschiedenheit der Basissätze.

Hier sieht man, daß eine Überprüfung der IEPA-Resultate notwendig war. Die Abweichung zwischen den Ergebnissen der CI- und der CEPA-Rechnungen fällt dagegen kaum ins Gewicht.

Die Struktur des CH_5^+-Ions: Anhand unserer CEPA-Ergebnisse können wir sagen, daß das CH_5^+ keine feste geometrische Struktur besitzt. Lediglich die CH^1- und die CH^2-Bindung (siehe in Fig.1 die C_{2v}- und die C_s-Konformation) sind stabil, während die H-Atome 3,4 und 5 in der Symmetrieebene frei beweglich sind. Es gibt eine Wackelschwingung von der in Fig.1 dargestellten C_s-Struktur über die C_{2v}-Struktur in eine zweite C_s-Struktur, die durch Spiegelung an der H^1CH^2-Ebene aus der in Fig.1 dargestellten C_s-Struktur hervorgeht. Außerdem können sich die H-Atome 3 und 4 in der C_s-Konformation um ihren gemeinsamen Schwerpunkt drehen. Die Barriere für eine derartige Drehung wird um so größer, je mehr die C_s- in die C_{2v}-Konformation übergeht.

Die C_{4v}- und vor allem die D_{3h}-Konformationen sind energetisch so ungünstig, daß sie als Gleichgewichtsgeometrie für das CH_5^+-Ion nicht in Frage kommen.

Eine gewisse Unsicherheit bei unseren Ergebnissen besteht darin, daß die Gleichgewichtsgeometrien der einzelnen Konformationen aus Gründen der Rechenzeit nur im Rahmen von SCF-Rechnungen durchgeführt werden konnten. Unsere Ergebnisse werden dadurch jedoch kaum in Frage gestellt, da durch eine bessere Optimisierung der Gleichgewichtsgeometrien im Rahmen von CEPA die Konformationen mit den meisten zu variierenden Parametern (Winkel und Abstände) d.h. mit der niedrigsten Symmetrie,energetisch noch günstiger herauskommen. Insbesondere wird der Energieunterschied zwischen der C_{4v}- und der C_s- bzw. C_{2v}-Konformation noch etwas vergrößert.

Die Protonenaffinität des Methans - wobei die verschiedenen Nullpunktsenergien vom CH_5^+ und CH_4 nicht mit berücksichtigt worden sind - kommt schon bei relativ geringem Rechenaufwand vernünftig heraus. Wir erhalten bei den einzelnen Näherungsstufen (Angaben in kcal/Mol):

SCF:	Basis C [33]: 126;	Basis D: 128,5;	Basis E: 130,5
IEPA:	Basis D: 128,4;	Basis E: 133,5	
CI und CEPA:		Basis E: 131,2	

Berücksichtigt man, daß für das CH_4 die experimentelle Gleichgewichtsgeometrie verwendet wurde, für das CH_5^+-Ion aber nur im Rahmen der SCF-Näherung bestimmte Gleichgewichtsgeometrie, so kommt man zu dem Schluß, daß die Protonenaffinität 132 $\pm$ 1,5 kcal/Mol betragen wird.

Reaktionsweg bei der Annäherung eines Protons an das CH_4:
Diese Rechnungen wurden nur in der SCF-Näherung mit der Basis C [33] durchgeführt. Bei der Annäherung eines Protons an das CH_4-Molekül handelt es sich um eine SE_2-Re-

aktion an einem gesättigten Zentrum:

$$CH_4 + H^+ \rightarrow CH_5^+.$$

Wir haben - was für die Molekularstrahlphysik von einigem Interesse ist [38] - untersucht, wie sich ein aus unendlicher Entfernung kommendes Proton dem CH_4 nähert. Hierbei wurden drei Reaktionswege (siehe Fig.2) untersucht. Alle verlaufen geradlinig zum C-Atom des CH_4 hin. Je nach der Orientierung dieser Geraden zu dem von den 4 H-Atomen gebildeten Tetraeder unterscheiden wir die folgenden 3 Fälle (siehe Fig.2):

a) Annäherung des Protons zu einer Kante des Tetraeders. Während der gesamten Reaktion hat das sich bildende CH_5^+ C_{2v}-Symmetrie.
b) Annäherung des Protons zu einer Ecke des Tetraeders. Während der gesamten Reaktion liegt C_{3v}-Symmetrie vor.
c) Annäherung des Protons zu einer Fläche des Tetraeders. Hier haben wir während der Reaktion auch C_{3v}-Symmetrie, im energetischen Minimum dieser Reaktion liegt jedoch D_{3h}-Symmetrie vor.

Für jeden dieser drei Reaktionswege wurden je nach der "Geschwindigkeit" des sich nähernden Protons 3 Fälle behandelt:

1. Sehr schnelle Näherung des Protons. Hierbei wurde postuliert, daß keine Ladungsübertragung vom CH_4 auf das Proton stattfindet und das CH_4 seine Gleichgewichtsgeometrie nicht ändert. Das erstere wurde in den Rechnungen dadurch berücksichtigt, daß keine Basisfunktionen an dem sich nähernden Proton verwendet wurden.
2. Mittelschnelle Näherung des Protons. Hier gehen wir davon aus, daß das CH_4 ebenfalls in der Gleichgewichtslage bleibt, jedoch eine Ladungsübertragung vom CH_4 auf das Proton stattfindet.

3. Langsame (adiabatische) Näherung des Protons. Hier wurde die Gleichgewichtsgeometrie des CH_4 für jeden berechneten Abstand zwischen dem C-Atom und dem sich nähernden Proton optimisiert.

Beim Fall 1 (d.h. in Tab.2: ohne GF'en) erhält man im Wesentlichen die elektrostatische WW zwischen der Ladung des Protons und dem Oktupolmoment des Methans sowie die WW zwischen der Ladung des Protons und dem durch das Proton im CH_4 induzierten Dipolmoment. Beide Effekte sind für große Abstände proportional zu R^{-4}. Der erste Beitrag hat eine Winkelabhängigkeit proportional zu xyz/r^3. (Hierbei sind die Koordinatenachsen x,y,z so gerichtet, daß sie durch die Mittelpunkte gegenüberliegender Seiten des von den H-Atomen des Methans gebildeten Tetraeders gehen; siehe Fig.2). Der zweite Beitrag ist dagegen isotrop. Aus den Ergebnissen der Tab.2 entnehmen wir, daß im Fall 1 für alle drei Reaktionswege a,b,c kein nennenswerter Unterschied bis zum Abstand von 6 a.E. besteht. Da nun aber die elektrostatische WW zwischen dem Oktupolmoment des Methans und dem Proton bei dem Reaktionsweg a (d.h. zur Kante hin bzw. in x-Richtung) identisch Null ist, bei den Reaktionswegen b und c jedoch nicht verschwindet, schließen wir daraus , daß der induktive Effekt hier die entscheidende Größe ist. Für Abstände, die kleiner als 6 a.E. sind, spielen Basiseffekte eine gewisse Rolle, so daß diese Ergebnisse nicht mehr sehr zuverlässig sind.

Betrachten wir nun den Fall 2. Das Proton nähert sich mit mittlerer Geschwindigkeit; am Ort des Protons befinden sich GF'-en. Es findet hier eine Ladungsübertragung und die Ausbildung einer chemischen Bindung statt. Die Anisotropie gegenüber dem Fall 1 ist hier verstärkt.

Im Fall 3, d.h. bei der adiabatischen Näherung ist die Gleichgewichtsgeometrie des CH_4-Bestandteils in dem sich bildenden CH_5^+ für jeden Abstand nachoptimisiert (siehe Tab.2). Das das Optimisieren der Geometrie zeitlich recht aufwendig ist, wurden nur für gewisse Abstände Rechnungen durchgeführt.

In allen 3 Fällen erhalten wir folgendes Ergebnis: Die Annäherung des Protons an das CH_4 ist zunächst einmal energetisch am günstigsten, wenn die Annäherung zu einer Ecke hin erfolgt (Fig.2: Reaktionsweg b). Das Energieminimum erhalten wir im Fall 3 für einen C-H-Abstand von 3,45 a.E. (der entsprechende H-H-Abstand beträgt 1,30 a.E., ist also kleiner als beim H_2). - Diese C_{3v}-Konformation ist in der SCF-Näherung gegenüber den anderen in Tab. 1 aufgenommenen Konformationen energetisch so ungünstig (50 kcal/Mol ungünstiger als die C_s'-Konformation), daß wir hierfür keine Berechnungen der Korrelationsenergie gemacht haben. - Daß für große und mittlere Abstände bis zu einem C-H-Abstand von 3.3 a.E. die Näherung zu einer Ecke bevorzugt ist, liegt darin, daß hier an einem H-Atom des CH_4 die Elektronendichte am höchsten ist. Für den Bereich der Abstände zwischen 2 und 3 a.E. ist dann - wie zu erwarten war, die Annäherung zu einer Kante (Fig.2: Reaktionsweg a) energetisch am günstigsten. Das Energieminimum liegt hier bei einem CH-Abstand von 2,1 a.E. und im Fall der adiabatischen Näherung haben wir dann die C_{2v}-Konformation von Tab.1.

Der gesamte Reaktionsweg wird also wie folgt verlaufen: Bis zu einem Abstand von 3 a.E. vom C-Atom des CH_4 bewegt sich das Proton auf eine Ecke zu. Bei kleineren Abständen wandert es zwischen zwei H-Atome und wir erhalten die C_s- bzw. C_{2v}-Konformation von Tab.1. Dieser Reaktionsweg ist in Fig.2 eingezeichnet.

Das OH_3^+-Ion

Die Eigenschaften des OH_3^+-Ions waren schon lange Gegenstand des chemischen Interesses sowohl auf experimenteller Seite als auch von der Theorie. Die meisten experimentellen Informationen stammen aus Messungen an Festkörpern [39-41] und in Lösung [42], wohingegen Messungen aus der Gasphase relativ selten sind [43-45].

Ebenso wie das OH_3^+ haben auch die isoelektronischen Moleküle CH_3^-, NH_3 und FH_3^{2+} acht Valenzelektronen. Nach den Walsh'schen Regeln [46-48] sollten diese Moleküle vom AH_3-Typ eine pyramidale Struktur haben.

Die ersten "ab-initio" Rechnungen haben ergeben, daß das OH_3^+-Ion entweder planar oder pyramidal ist mit einer sehr kleinen Inversionsbarriere in der Größe von ungefähr 0,2 Kcal/Mol. Diese Rechnungen wurden allerdings mit sehr kleinen Basissätzen durchgeführt, die keine d-Funktionen enthielten. Erste von uns durchgeführte SCF-Testrechnungen ebenfalls ohne d-Funktionen haben zu gleichen Ergebnissen geführt. Die erste größere SCF-Rechnung wurde von Dierksen [45] durchgeführt, er nahm jedoch an, daß das OH_3^+-Ion planar sei.

Die ersten Rechnungen, die über SCF hinausgingen, wurden von Lischka und Dyczmons [49] publiziert (siehe auch Tab.3). Da bei diesen Rechnungen jedoch die IEPA-Methode verwendet worden war, waren - insbesondere wegen dort auftretender Schwierigkeiten bei der Lokalisierung-die Resultate nicht sehr zuverlässig. Das Ziel dieser Arbeit war es, mit Hilfe der CI- und der CEPA-Methode und unter zusätzlicher Verwendung von d- und f-Funktionen bei den Basissätzen erstmals wirklich zuverlässige Ergebnisse für die Struktur des

isolierten OH_3^+-Ions sowie für die Inversionsbarriere und für die Protonenaffinität des H_2O zu gewinnen.

Insgesamt wurden bei unseren Rechnungen drei Basissätze, im folgenden als A,B,C bezeichnet, verwendet:
In Basis A verwendeten wir am O-Atom einen 11s-7p Basissatz von Huzinaga [36], der kontrahiert wurde bei den s-Funktionen zu (4,1,1,1,1,1,1,1) und bei den p-Funktionen zu (3,1,1,1,1) (siehe Nomenklatur Gl.(2')). Ferner wurden am O-Atom zwei vollständige Sätze von d-Funktionen mit $\eta = 1{,}5$ und $\eta = 0{,}5$ verwendet sowie die zur Bestimmung der Barriere wichtige f-Funktion [50] vom Typ $(5z^2-3r^2)z\cdot\exp(-\eta r^2)$ mit $\eta = 0{,}85$ (Hierbei ist die Symmetrieachse des OH_3^+ identisch mit der z-Achse (siehe Fig.3)). Diese f-Funktion wurde approximiert durch zwei GF's, die um 0,6 a.E. vom Kern des O-Atoms in positiver und negativer z-Richtung verschoben wurde. Zusammen mit den p_z-Funktionen wird so die f-Funktion gut approximiert. An den H-Atomen wurde ein 5s Basissatz von Huzinaga [36] verwendet in der Gruppierung (3,1,1). Außerdem befanden sich an jedem H-Atom noch zwei p_σ-Funktionen mit $\eta = 1{,}8$ und 0,6 sowie zwei zueinander orthogonale π-Funktionen mit $\eta = 0{,}85$. Insgesamt besteht die Basis A also aus 58 GGF's.

Die Basis B unterscheidet sich von der Basis A dadurch, daß hier - um einen besseren Wert für die Korrelationsenergie zu erhalten (siehe Tab.3) - drei s-GF's jedes H-Atoms optimal zum O-Atom hin verschoben wurden und daß anstelle der zwei p_σ-Funktionen an den H-Atomen in Basis A eine entkoppelte p_σ-Funktion in der Bindung mit $\eta = 1{,}45$ genommen wurde. Wir haben genausoviele GGF's wie in Basis A, jedoch 6 GF's weniger.

Die Basis C stellt eine Erweiterung der Basis B dar. Wir haben zusätzlich in der Mitte zwischen den H-Atomen je eine GF mit $\eta = 0{,}85$; ferner wurden in die Mitte jeder OH-Bindung zwei zueinander orthogonale p_π-Funktionen mit $\eta = 0{,}85$ verwendet. Außerdem wurden zwei weitere f-Funktionen von der Form $(5z^2-r^2)\cdot \left\{ \begin{matrix} x \\ y \end{matrix} \right\} \cdot \exp(-\eta r^2)$ (siehe Fig.3) mit $\eta = 1{,}2$ zu der Basis B hinzugefügt. Die Gesamtheit dieser hinzugefügten Funktionen zusammen mit der bereits in Basis A und B verwendeten f-Funktion ist weitgehend äquivalent mit einem vollständigen Satz von f-Funktionen. Während aber die Konstruktion von einem vollständigen Satz an f-Funktionen 44 GF's erfordert [50] haben wir (obwohl wir 12 GGF's anstelle der 7 verschiedenen f-Funktionen haben) nur insgesamt 25 GF's verwendet. Die einzelnen zur Basis B hinzugefügten GGF's sind speziell zur zuverlässigen Bestimmung der Inversionsbarriere hinzugefügt worden. Insgesamt haben wir bei der Basis C 69 Basisfunktionen.

Die Bestimmung der Gleichgewichtsgeometrie des OH_3^+-Ions sowohl in der planaren Konformation (mit D_{3h}-Symmetrie) als auch in der pyramidalen Konformation (mit C_{3v}-Symmetrie) wurde mit Hilfe der Basis A und der CEPA-Methode durchgeführt. Hierbei wurden jeweils der OH-Abstand und im pyramidalen Fall auch der Winkel α, um den die OH-Bindungen gegenüber der planaren Anordnung abgeknickt sind, durch Berechnung der entsprechenden Potentialkurven bestimmt. Das Resultat dieser Rechnungen ist aus Fig.3a,b zu ersehen. Der Winkel α, um den die OH-Bindungen bei der pyramidalen Konformation aus der Ebene herausgebogen sind, hat im Rahmen der CEPA-Methode einen Wert von $17{,}65^\circ$. Das entspricht einem HOH $\sphericalangle$ von $111{,}23^\circ$. Bereits in der IEPA-Näherung [49] erhielten Lischka und Dyczmons aus zwei voneinander unabhängigen Rechnungen für α die zwei sehr zufriedenstellende Werte von $17{,}2^\circ$ und $18{,}0^\circ$.

Bei den SCF-Rechnungen kommt dagegen der Winkel α zu klein heraus. Lischka und Dyczmons erhalten hier einen Wert von $13{,}0^{\circ}$ und $15{,}1^{\circ}$, während Kollmar und Bender [51] mit einer etwas kleineren Basis einen Wert von $15{,}9^{\circ}$ erhalten.

Etwas anders sieht es mit den OH-Abständen aus: Die SCF-Resultate liefern, da hier ja keine NO's mit ihrem "antibindenden" Charakter mitgenommen werden, zu kleine Bindungslängen (im planaren Fall 0,008 a.E. und im pyramidalen Fall 0,022 a.E.). Bei den IEPA-Rechnungen dagegen werden die Besetzungszahlen der NO's überschätzt, da deren Koeffizienten im Verhältnis zum HF-Koeffizienten zu groß sind (siehe hierzu Kap.VI). Das hat zur Folge, daß hier die Bindungsabstände zu groß herauskommen (im planaren Fall um 0,018 a.E. und im pyramidalen Fall um 0,012 a.E.).

Betrachten wir nun die Inversionsbarriere des OH_3^+. Bei den SCF-Rechnungen liefern Basissätze ohne d-Funktionen nur eine Barriere von 0,2 Kcal/Mol. Alle in Tabelle 3 aufgeführten Rechnungen am OH_3^+ sind mit Basissätzen gerechnet, die zwei vollständige Sätze von d-Funktionen enthalten. Dennoch haben wir recht große relative Unterschiede. Der Hauptgrund hierfür liegt natürlich an der Kleinheit der Barriere. Dieser Umstand macht eine zufriedenstellende Berechnung der Barriere ungewöhnlich schwierig.

Unsere SCF-Rechnungen (ebenso die IEPA- und CEPA-Rechnungen) mit den Basissätzen A,B und C sind mit den in Fig.3 angegebenen durch CEPA-Rechnungen bestimmten Gleichgewichtsgeometrien durchgeführt worden. Da aber die SCF- und die CEPA-Gleichgewichtsgeometrien nennenswert voneinander abweichen, erhalten wir mit den in Tab.3 angegebenen SCF-Werten bei den Basissätzen A,B und C erheblich kleinere Werte als bei den in der SCF-Näherung optimisierten Geometrien. Wenn

wir davon ausgehen, daß die mit der CEPA-Methode bestimmten Gleichgewichtsgeometrien in Fig.3 richtig sind (was in guter Näherung erfüllt sein dürfte), dann liefert in diesem Fall die SCF-Näherung nur 35% der gesamten im Rahmen der CEPA-Methode bestimmten Inversionsbarriere.

Bereits in der SCF-Näherung ergibt sich folgender interessanter Effekt (siehe Fig.4): Im planaren OH_3^+ existiert ein schwach besetztes delokalisiertes π-System (das entspricht dem a_2''-Orbital in Fig.4); dieses kommt dadurch zustande, daß die Elektronenwolke des p_z-Orbitals des O-Atoms bei dem Kation OH_3^+ in die mit einem positiven Ladungsüberschuß versehenen OH-Bindungen hineingezogen wird. Dieses π-System stabilisiert etwas die planare Konformation des OH_3^+, da es sich im pyramidalen Fall (das entspricht dem $3a_1$-Orbital in Fig.4) nicht ausbilden kann.

Die von Kollmar und Bender [51] verwendete Basis besitzt an den H-Atomen keine p_π-Funktionen im Gegensatz zu allen übrigen in Tab.3 angegebenen OH_3^+-Rechnungen. Vermutlich daher hat die von Kollmar und Bender berechnete Barriere den größten Wert. Bei den Rechnungen mit der Basis C wurde in die Mitte der Bindungen noch zusätzlich eine p_π-Funktion hinzugenommen, um diesen Effekt besser erfassen zu können. Die Besetzungszahlen dieser p_π-Funktionen haben im planaren Fall den Wert $2{,}3 \cdot 10^{-3}$, im pyramidalen Fall dagegen nur den Wert $2{,}8 \cdot 10^{-4}$. Der Grund, warum die SCF-Barriere bei der Basis C dennoch höher ist als bei der Basis A und B liegt an den 8 übrigen hinzugefügten Funktionen.

Bei den IEPA-Rechnungen haben wir im planaren Fall das Problem der Lokalisierung. Je nachdem, ob im planaren Fall das a_2''-Orbital (siehe Fig.3) mitlokalisiert wurde oder nicht, ergab sich für die Barriere einmal ein Wert von

9,9 Kcal/Mol, im anderen Fall ein Wert von 3,5 Kcal/Mol [49]. Das gleiche Problem tritt auch beim CH_3^- auf [50]. Man kann beim OH_3^+ wegen der großen PAF's in der IEPA-Näherung (siehe Kap.VI) keine vernünftigen Resultate für die Barriere erwarten.

Die CI-Ergebnisse und die CEPA-Ergebnisse stimmen, was die Barriere anbelangt, gut überein. Daß die Ergebnisse nach der CEPA-Methode etwas größer sind, ist nicht weiter verwunderlich, da wir hier gegenüber der CI-Methode einen größeren Anteil der Korrelationsenergie erfassen.

Die Übereinstimmung bei den Ergebnissen mit der Basis A und der Basis B ist recht zufriedenstellend. Die Ergebnisse mit der Basis C zeigen, daß zur Bestimmung der Inversionsbarriere des OH_3^+ offensichtlich f-Funktionen sehr wesentlich sind, da sich durch Mitnahme der - gegenüber der Basis B - 11 zusätzlichen f-ähnlichen Funktionen eine Vergrößerung der Barriere um 50% ergibt. Außerdem scheint es so zu sein, daß ein dritter vollständiger Satz von d-Funktionen die Barriere nochmals etwas vergrößern wird. Das schließen wir aus einem Vergleich der H_2O-Ergebnisse von Meyer (Ref.[2]) mit unseren H_2O-Resultaten mit der Basis C. Meyer hat vier vollständige Sätze von d-Funktionen und einen vollständigen Satz von f-Funktionen verwendet. Er erhält damit einen um 4,7 Kcal/Mol besseren Energiewert für die Korrelationsenergie der Valenzelektronen und insgesamt 89% der Korrelationsenergie. Da wir nur 85% für die Korrelationsenergie der Valenzelektronen erhalten, erscheint uns eine wenn auch - was die Rechenzeit anbelangt - sehr aufwendige Kontrollrechnung für die Bestimmung der Inversionsbarriere des OH_3^+ sowie für die Protonenaffinität des H_2O mit einer Basis D sinnvoll. Diese Basis D ist eine Erweiterung der Basis B: Die d-Funktionen der Basis B werden durch 3 vollständige Sätze von d-Funktionen mit den η-Werten 0.3, 0.9, 2.7 ersetzt und außerdem

wird ein vollständiger Satz mit f-Funktionen ergänzt. Außerdem wird überprüft ob die Annahme gerechtfertigt ist, daß wir uns bei der Bestimmung der Barriere auf die Berechnung der Korrelationsenergien der Valenzelektronen beschränken können. Diese Rechnung wird in nächster Zeit durchgeführt [52].

Für das Dipolmoment des OH_3^+-Ions erhielten wir mit Hilfe der CEPA-Rechnung mit Basis C einen Wert von 0,785 Debye. Bei dieser Rechnung lag das O-Atom im Ursprung des Koordiantensystems. Diese Angabe ist notwendig, da das Dipolmoment bei einem Ion nicht translationsinvariant ist.

Für die Protonenaffinität des H_2O haben Kollmar und Bender basierend auf ihren SCF-Resultaten und einer von Newton und Ehrenson [53] abgeschätzten Differenz der Nullpunktsenergien von OH_3^+ und H_2O von 8,76 Kcal/Mol einen (geschätzten) Wert von 167,5 Kcal/Mol angegeben. Munson [54] findet anhand experimenteller Untersuchungen in der Gasphase für die Protonenaffinität einen Wert von 166 Kcal/Mol. Wir erhalten zusammen mit der von Newton und Ehrenson angegebenen Nullpunktsenergie für die Protonenaffinität nach den in Tab.3 angegebenen Energiebeiträgen einen Wert von 165,3 Kcal/Mol. Berücksichtigen wir noch, daß wir ja nur 86% der Korrelationsenergie der Valenzelektronen erfaßt haben, so erhalten wir einen korrigierten Wert von 165,8 Kcal/Mol. Dies ist eine beeindruckend gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Der geschätzte Fehler bei dem elektronischen Anteil der Protonenaffinität liegt gewiß nicht über 0,6 Kcal/Mol und dürfte sich bei der geplanten Rechnung mit der Basis D auf 0,3 Kcal/Mol reduzieren.

Betrachten wir nun die isoelektronische Reihe der AH_3-Moleküle CH_3^-, NH_3, OH_3^+ und FH_3^{2+}. Alle diese Moleküle sind nach den Walsh'schen Regeln pyramidal. Bingel [47] erhielt mit der Methode des vereinigten Atoms [55] - wobei er sich auf s- und p-Funktionen beschränkt hat - Korrelationsdiagramme (siehe Fig.4), die mit denen von Walsh [56] empirisch gefundenen gut übereinstimmen. Auch die Änderungen unserer SCF-Einteilchenenergien, wenn wir vom planaren OH_3^+ (wir haben hier (siehe Fig.4) - es liegt D_{3h}-Symmetrie vor - die doppelt besetzten MO's vom Symmetrietyp a_1', e' und a_2'') zum pyramidalen OH_3^+ in der Gleichgewichtsgeometrie (wir haben hier (siehe wieder Fig.4), wegen der C_{3v}-Symmetrie die doppelt besetzten MO's vom Symmetrietyp $2a_1$, 1e und $3a_1$) übergehen, stimmen voll mit dem Walsh'schen Diagramm überein. Bei den AH_3-Molekülen erhielt Bingel Kurven für die Energien der MO's vom Symmetrietyp $2a_1$, 1e und $3a_1$ als Funktion des HAH-Winkels (siehe Fig.4), die nur sehr wenig von der Kernladung des A-Atoms abhängen.

Will man hieraus eine Aussage über die Abhängigkeit der Inversionsbarrieren der AH_3-Moleküle von der Kernladung des A-Atoms machen, so stößt man auf einige Schwierigkeiten: Die Energiekurven der 1e- und $3a_1$-MO's haben in Bezug auf den HAH-Winkel einen entgegengesetzten Verlauf im gesamten zwischen 90° und 120° liegenden Bereich. Darüberhinaus sind die AH-Abstände für den planaren und pyramidalen Fall verschieden (wie man z.B. beim OH_3^+ in Fig.3 sieht). Außerdem spielen die d-Funktionen als zusätzliche Basisfunktionen sowohl beim NH_3- worauf Rank, Allen und Clementi [57] hingewiesen haben - als auch beim OH_3^+ eine entscheidende Rolle.

Gehen wir jedoch davon aus, daß der elektronische Anteil der Barriere der AH_3-Moleküle kaum von der Kernladung des A-Atoms abhängt, so erwarten wir, da die AH-Abstände mit wachsender Kernladung des A-Atoms vom CH_3^- bis zum FH_3^{2+} ab-

nehmen, daß aufgrund der dadurch zunehmenden Abstoßung der Kerne der H-Atome die Inversionsbarriere mit zunehmender Kernladung des A-Atoms abnimmt. Den gleichen Gang geben Kollmar und Bender [51] für die Inversionsbarrieren der isoelektronischen Systeme CH_3^-, NH_3, OH_3^+ und FH_3^{2+} an: 8; 5.8; 2-3; 0 Kcal/Mol. Hiervon ist der NH_3-Wert experimentell gesichert. Rank, Allen und Clementi [57] erhalten beim NH_3 in der SCF-Näherung einen Wert von 5,2 Kcal/Mol. Beim CH_3^- gehen sie von der von Millié und Berthiér in der SCF-Näherung [60] bestimmten Barriere von 5,2 Kcal/Mol sowie von einer CI-Rechnung (die ungefähr 45% der Korrelationsenergie erfaßt) von Kari und Csizmadia [59] - die eine Barriere von 5,45 Kcal/Mol ergibt - aus. Beim OH_3^+ verwenden sie ihre in der SCF-Näherung bestimmte Barriere von 1,5 Kcal/Mol. Der Wert für das FH_3^{2+}-Ion (das mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht existiert - siehe den letzten Absatz dieses Kapitels -) ist dann plausibel.

Unser erheblich sicherer Wert von 1,5 Kcal/Mol für die Inversionsbarriere des OH_3^+ paßt ganz gut in diese Zahlenserie hinein. Bei der bislang besten SCF-Rechnung am CH_3^- von Driessler, Ahlrichs, Staemmler und Kutzelnigg am CH_3^- [58] ergibt sich jedoch ein Wert von nur 2 Kcal/Mol. Mit Hilfe einer - in diesem Fall besonders unzuverlässigen IEPA-Rechnung (es treten hier ähnlich wie beim OH_3^+ im planaren Fall Schwierigkeiten bei der Lokalisierung der MO's auf) erhalten sie unter Vorbehalt einen Wert von 1,5 Kcal/Mol. Da sie bei der SCF-Rechnung nur einen vollständigen Satz von d-Funktionen verwenden - was nach den Erfahrungen am NH_3 [57] und am OH_3^+ eventuell unzureichend ist (man braucht vermutlich 2, vielleicht sogar 3 d-Sätze) und da kein zuverlässiger Wert für den Beitrag der Korrelationsenergie vorliegt erscheint uns dieser Wert etwas zweifelhaft.

Nach unserer Ansicht wäre es von großem Interesse zu entscheiden, ob nun unsere obigen Überlegungen - insbesondere wie weit es zutrifft, daß der rein elektronische Anteil der Inversionsbarrieren weitgehend von der Kernladung des A-Atoms unabhängig ist - zutreffend ist oder ob die Barriere beim CH_3^- bislang unzureichend bestimmt worden ist.

Wir haben ferner das OH_4^{2+}-Ion mit Hilfe von SCF-Rechnungen untersucht. Hierbei war in erster Linie natürlich die Frage von Interesse, wieweit ein kleines 2-fach positives Ion stabil sein kann gegenüber einem unimolekularen Zerfall. Zunächst wurde eine Atmungsschwingung des OH_4^{2+}-Ions untersucht. Wir gingen dabei von der Annahme aus, daß das OH_4^{2+}-Ion analog zum isoelektronischen CH_4 T_d-Symmetrie hat. Gegenüber dieser totalsymmetrischen Atmungsschwingung war das OH_4^{2+} auch energetisch stabil. Als OH-Abstand ergab sich ein Wert von 1,93 a.E.

Als Ergebnis der Untersuchungen der Zerfallsreaktion

$$OH_4^{2+} \rightarrow OH_3^+ + H^+$$

ergab sich im Rahmen unserer SCF-Rechnungen:

1. Die Zerfallsrekation verläuft stark endotherm, es werden ungefähr 60 Kcal/Mol frei,
2. Es existiert keine Potentialbarriere bei dieser Reaktion,

so daß wir mit Sicherheit sagen können, daß ein OH_4^{2+}-Ion auch für einen kleineren Zeitraum nicht stabil ist.

Aufgrund dieses Ergebnisses erscheint es uns auch fraglich, ob ein FH_3^{2+}-Ion existiert. Jedoch wäre eine Bestimmung der Inversionsbarriere dieses hypothetischen Moleküls, wobei man als FH-Abstand den FH-Abstand des FH_2^+-Ions nehmen würde, von Interesse.

Kap.VI: Diskussion der PNO-IEPA-Funktion bei den Molekülen CH_4, CH_5^+, C_2H_4, H_2O und OH_3^+

Ausgangspunkt unserer Betrachtungen sind die in Tab.4 und 5 eingetragenen IEPA-Energien. Um einen Vergleich mit den CI-Resultaten machen zu können, berechnen wir zunächst die Energie E(IEPAN) mit Hilfe der normierten IEPA-Funktion, wobei wir alle PAF's Null setzen. Die Energie E(IEPAN) genügt daher noch nicht dem Variationsprinzip. Die Energiedifferenz zwischen E(IEPA) und E(IEPAN) gibt dann (siehe Kap.IVb) in guter Näherung den Beitrag der wichtigsten Mehrfachanregungen ("unlinked clusters") an. Dieser liegt bei allen betrachteten Systemen mit 8 Valenzelektronen zwischen 7% und 9% und beim C_2H_4 haben wir bereits 18,5% der gesamten berechneten Korrelationsenergie. Verglichen mit den in CEPA berechneten Mehrfachanregungen liegen diese Ergebnisse um 1/3 zu hoch.

Die eigentliche Korrektur erfolgt im nächsten Schritt bei der Berücksichtigung der PAF's (siehe Gl.(32)). Wir erhalten streng nach dem Variationsprinzip die Energie E_o der normierten IEPA-Funktion (siehe Gl.(32)), die wir in Tabelle 4 und 5 mit IEPAN+PAF (siehe hierzu auch Fig.4) bezeichnet haben. Beim CH_4 und beim CH_5^+ liegen die PAF's zwischen 8% und 11% der PNO-CI-Energie. Man kann daher hier noch mit einigermaßen zuverlässigen IEPA-Ergebnissen rechnen. Anders sieht es dagegen beim H_2O und OH_3^+ aus, denn hier liegen die PAF's zwischen 18% und 25%.

Die absolute Größe der PAF's ist dabei jedoch nicht so von Interesse wie die Änderungen der PAF's, z.B. mit der Geometrie. So entnehmen wir der Tab.6, daß die Differenz der PAF's zwischen der C_{4v}- und der C_{2v}-Konformation des CH_5^+ $4{,}7\cdot10^{-3}$ a.E. beträgt, daß gibt bezogen auf die IEPA-Ergebnisse einen Wert von 3,2 Kcal/Mol. Die unzuverlässigen IEPA-Werte in Tab.1 lassen sich damit gut erklären.

Beim OH_3^+ sind die Verhältnisse ähnlich: Hierzu sehen wir uns die PAF's der beiden Rechnungen mit der Basis B' in Tab.6 an. Bei der Basis B' wurde ebenso wie bei den früheren Rechnungen von Lischka und Dyczmons [49] eine vollständige Lokalisierung aller MO's vorgenommen. Die Differenz der PAF's beträgt dann zwischen pyramidalen und planaren OH_3^+ bezogen auf die IEPA-Ergebnisse 3,4 Kcal/Mol. Wenn man das in Relation zu dem Korrelationsanteil der Inversionsbarriere, den wir mit der CEPA-Methode erhalten haben, in Höhe von 1,0 Kcal/Mol. setzen, so sehen wir hier das völlige Versagen der IEPA-Methode.

Durch die Mitnahme der PAF's liegen wir beim CH_4 und beim CH_5^+ etwa um den gleichen Betrag über den entsprechenden CI-Resultaten, um den wir bei IEPAN darunter lagen (siehe Fig.4). Beim H_2O und OH_3^+ ist das entsprechende Verhältnis etwa 1:1,7.

Bei den Teil-CI-Resultaten erhalten wir bei der Variation mit einem Parameter (siehe Gl.(33)) rund 2/3 der Energiedifferenz zwischen der PNO-CI-Energie und der Energie IEPAN+PAF (siehe Tab.4 und 5). Wir sehen also, daß die Variation des HF-Parameters den Hauptanteil an Energiegewinn bringt. Das ist auch nicht weiter verwunderlich, da dieser größte Parameter bei der IEPAN-Funktion nur durch den Normierungsfaktor bestimmt ist und hier einen zu kleinen Wert hat.

Bei der 3-Par.-CI (siehe Gl. (34) und auch Fig.5), bei der wir alle Paarfunktionen des gleichen Typs zusammenfassen, erhalten wir durch Variation der 3 Parameter insgesamt schon einen Anteil an der Energiedifferenz von der PNO-CI-Energie und der IEPAN+PAF-Energie von 80%.

Bei der N-parametrigen CI-Rechnung, bei der wir alle Paarfunktionen variieren (siehe Gl.(35)), erhalten wir beim CH_4 und CH_5^+ rund 99,7% und beim H_2O und OH_3^+ rund 98,8% der PNO-CI-Energie. Die mit Hilfe der Paarfunktionen - d.h. mit der N-Par.-CI-Rechnung - gewonnenen Energiewerte sind also recht zuverlässig (siehe auch Fig.5). Der Grund, warum wir beim OH_3^+ und H_2O keinen so hohen Anteil erhalten, liegt darin, daß sich hier die PNO's der verschiedenen Paarfunktionen relativ stark überlappen und daß deshalb eine vollständige PNO-CI-Rechnung hier doch noch einigen Energiegewinn bringt.

Vernachlässigung der kleinen PAF's: Uns interessiert nun, wie weit man alle die PAF's fortlassen kann, die aus solchen Paarfunktionen hervorgehen, die aus voneinander völlig verschiedenen lokalisierten HF-Orbitalen i,j,k und l hervorgehen. Das sind im einzelnen PAF's (siehe Nomenklatur):

INSI der Paare i i - k l; INTRI der Paare i i - k l; SITRI der Paare i j - k l (alle i,j,k,l-Werte sind voneinander verschieden).

Bei wachsender Zahl N der Elektronenpaare erhalten wir für diese PAF's den relativen Anteil von $(N^4-N^3)/N^4$. Es war daher von Interesse zu sehen, wie weit man diese PAF's vernachlässigen kann. Die Summe der vernachlässigten PAF's für IEPAN ist in Tab.6 enthalten; in Tab.4 und 5 sind die Ergebnisse aufgeführt, die man bei einer N-Par.-CI-Rechnung erhält, wenn man diese PAF's (dort als PAF 2 bezeichnet) Null setzt. Die Abweichungen von dem exakten N-Par.-CI-Ergebnis sind sehr klein und erreichen maximal einen Wert von $2{,}2 \cdot 10^{-4}$ a.E. Dieser für die meisten Rechnungen unerhebliche Fehler verringert sich durch die Wahl von besseren Basisfunktionen als die hier verwendeten GF's (siehe Kap.VII).

Auf die Verbesserungsmöglichkeiten im Rahmen der IEPA-Methode haben wir bereits in Kap.IV hingewiesen. Nur die Variation mit einem Parameter bringt hier einen kleinen Energiegewinn von ca. 0,7% (siehe Fig.5) bei gleichzeitiger Reduzierung der PAF's um 10-30%. Ferner reduziert sich der bei der IEPA-Methode um ca. 30% zu große Beitrag der Mehrfachanregungen, wenn wir nach der 1-parametrigen Variation der IEPAN-Funktion die Normierung wieder dadurch aufheben, daß wir den HF-Koeffizienten auf 1 hochschiften. Diese Verbesserungen der IEPA-Methode sind insofern ganz gut, da sie keinen zusätzlichen Rechenaufwand erfordern. In den Fällen jedoch, wo die Korrektur der PAF's eine große Rolle spielt, sind diese Verbesserungen natürlich völlig unzureichend.

Wir wollen uns nun zum Schluß die einzelnen Typen der in Tab.6 angegebenen PAF's ansehen. Neben der unterschiedlichen Größe der Summen der einzelnen PAF-Typen fällt insbesondere auf, daß bei den einzelnen bestimmten PAF-Typen die Abhängigkeit von den Basissätzen und damit auch in einigen Fällen von der Lokalisierung unterschiedlich groß ist. Dabei fallen besonders die mit der Basis B' bei den Summen der PAF's der Typen ININ und INSI berechneten Werte auf. Wir vergleichen hier die Ergebnisse der Basis B und B' für das planare CH_3^+ miteinander. Da wir hier mit einem gleichen Basissatz aber völlig verschiedener Lokalisierung und auch einer verschiedenen Anzahl von PNO's gerechnet haben (bei der Rechnung mit der Basis B' wurden nur halb so viele PNO's wie bei der Rechnung mit der Basis B verwendet) haben wir hier eine interessante Vergleichsmöglichkeit: Wegen der geringen Zahl der PNO's sind - wie zu erwarten war - zwar die PAF's bei der Basis B größer, das gleiche gilt jedoch nicht für die Summe aller PAF's.

Aufgrund der unterschiedlichen Lokalisierung sind die PAF's der Typen ININ und INSI hier sehr verschieden. Wenn wir uns in diesem Zusammenhang die analytischen Ausdrücke von ININ (Gl.(22)) und INSI (Gl.(25)) ansehen, so erkennen wir, daß in beiden Fällen bei dem größten auftretenden Term die Überlappung der PNO's quadratisch eingeht. Diese PAF-Typen sind daher verglichen mit den anderen PAF-Typen besonders stark abhängig von der verwendeten unitären Transformation. Die Boyslokalisierung, die bei Basis B' verwendet wurde, hat also, wie wir in Tab.6 sehen, im wesentlichen nur den Effekt, daß die PAF-Typen ININ und INSI besonders klein werden, was auf den gesamten durch die PAF's hervorgerufenen Fehler nur einen geringen Einfluß hat. Dieses Ergebnis soll bei einer entsprechenden Rechnung am CH_4 noch einmal numerisch überprüft werden [52].

Als wesentliche Ergebnisse dieser Untersuchungen stellen wir zusammen:

1. Es genügt für die meisten Rechnungen, wenn man eine volle CI-Rechnung nur mit den Paarfunktionen durchführt. Im Mittel wird dadurch die Dimension der CI-Rechnung um den Faktor 5-10 reduziert.
2. Man kann in sehr guter Näherung gewisse Typen von PAF's (bei größeren Systemen ist das der bei weitem überwiegende Teil der PAF's) vernachlässigen.
3. Es erscheint möglich (siehe auch Kap.VII) die PAF's der Paarfunktionen als Funktion der Bindungsabstände und Winkel zu approximieren, wenn folgende drei notwendigen Bedingungen erfüllt sind:
   a) Die Lokalisierung muß, was den betreffenden PAF an geht, bei dem System an dem wir approximieren und bei dem System, von dem wir die Approximation gewonnen haben, weitgehend identisch sein.

b) Es muß gewährleistet sein, daß die Besetzungszahlen (siehe Gl. (5)) der PNO's für beide Paarfunktionen gut übereinstimmen und
c) es muß in beiden Fällen die gleiche Anzahl von PNO's bei den beiden hier eingehenden Paarfunktionen verwendet werden.

Kap.VII: Einige Vorschläge für geeignetere Basisfunktionen als die bislang verwendeten bei der Berechnung großer Moleküle

a) Bislang verwendete Basisfunktionen: Bei der Berechnung mehratomiger Moleküle wurden bislang im wesentlichen zwei Typen von Basisfunktionen verwendet:

1. Die Slaterfunktionen:

$$\varphi_i^S(|\underline{r}-\underline{a}_i|) = C\cdot r^{n_i} \cdot \exp(-n_i|\underline{r}-\underline{a}_i|)\cdot Y_{lm}(\vartheta,\varphi) \qquad (34)$$

Hier ist C eine Normierungskonstante; n_i muß keine ganze Zahl sein (zur Wahl von n_i und n_i siehe [61]; $Y_{lm}(\vartheta,\varphi)$ sind Kugelfunktionen, l,m Quantenzahlen.

2. Die von Boys [62] vorgeschlagenen Gaußfunktionen:

$$\varphi_i^G(|\underline{r}-\underline{a}_i|) = C\cdot r^{n-1} \exp(-n_i(\underline{r}-\underline{a}_i)^2)\cdot Y_{lm}(\vartheta,\varphi) \qquad (35)$$

Hierbei ist C wieder eine Normierungskonstante und n,l,m sind Quantenzahlen.

b) Die Reichweite von Basisfunktionen: Bevor wir Bedingungen aufstellen, die gute Basisfunktionen für große Moleküle erfüllen müssen, führen wir zunächst den Begriff der Reichweite D_i einer Basisfunktion $\varphi_i(|\underline{r}-\underline{a}|)$ ein. Diese Reichweite D_i ist durch folgende Bestimmungsgleichung definiert:

$$\int|\varphi_i(\underline{r})\,\varphi_i(|\underline{r}-D_i\,\underline{\dot{x}}|)|\,d\tau = 10^{-7} \quad ; \underline{\dot{x}}\text{: Einheitsvektor} \qquad (36)$$

d.h. also eine Basisfunktion φ_i hat mit der gleichen Basisfunktion φ_i, die um die Reichweite D_i verschoben ist, eine vernachlässigbare Überlappung im Wert von 10^{-7} (man

könnte für diesen Wert natürlich auch eine andere sehr kleine Zahl nehmen).

Außerdem definieren wir als mittlere Reichweite $\bar{D}$ eines Satzes von Basisfunktionen $\varphi_i (i = 1,\ldots,N)$:

$$\bar{D} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \frac{1}{N^2} (D_i + D_j) \tag{37}$$

Uns interessieren nun die mittleren Reichweiten von Slater- und Gaußfunktionen. Als einfaches Beispiel nehmen wir hierfür zyklische Kohlenwasserstoffe. Wir erhalten dann als mittlere Reichweite bei den Slaterfunktionen den Wert:

$$\bar{D}_{\text{Slater}} \approx 21 \text{ a.E.} \tag{38}$$

Bei den Gaußfunktionen mit einem 10s, 5p Basissatz , bei den C-Atomen in der Gruppierung (5,1,1,1,1,1), (3,1,1) sowie einem 5s Basissatz in der Gruppierung (3,1,1) bei den H-Atomen - die Basissätze wurden von Huzinaga [36] übernommen - erhalten wir eine mittlere Reichweite von

$$\bar{D}_{\text{Gauß}} \approx 11 \text{ a.E.} \tag{39}$$

Wir betrachten nun ein lineares Modellmolekül von der Länge L. Der Einfachheit halber nehmen wir an, daß die Anzahl ϱ_1 der Basisfunktionen pro Längeneinheit für alle Bereiche des linearen Moleküls konstant sein möge. Für die Gesamtzahl N der Basisfunktionen gilt dann: $N = \varrho_1 \cdot L$. Ferner soll gelten $L \geq \bar{D}$. Wenn wir alle Integrale, die kleiner als 10^{-7} sind, weglassen (was streng genommen unzulässig ist; siehe hierzu unsere Arbeit [63] ebenso wie die von Ahlrichs [64]) so erhalten wir als gute Näherungsformel (siehe [63], [64]) für die Anzahl Z_1 der zu berechnenden Zweielektronen-Vierzentrenintegrale:

$$Z_1 \approx \frac{1}{8} L^2 \bar{D}^2 \varrho_1^4 = \frac{1}{8} N^2 \bar{D}^2 \varrho_1^2 \tag{40}$$

Diese Näherungsformel gilt für alle Basisfunktionen mit einem Radialanteil proportional zu $\exp(-\eta|\underline{r}-\underline{a}|^m)$, (m=1,2...). Dies gilt nun zunächst für ein eindimensionales Modellmolekül. Da bei einem n-dimensionalen Modellmolekül - wobei die Ausdehnung L dieses Moleküls in allen Raumrichtungen gleich groß sein soll - für jede Dimension die Näherungsformel (40) gilt, erhalten wir

$$Z_n \approx \frac{1}{8} (L^2 \bar{D}^2 \varrho_1^4)^n, \quad n = 1,2,3 \tag{41}$$

Da jetzt die Gesamtzahl der Basisfunktionen N gilt:

$$N = (L \varrho_1)^n = L^n \cdot \varrho_n \tag{42}$$

wobei also z.B. für n=3 ϱ_n die Anzahl der Basisfunktionen pro Volumeneinheit ist, erhalten wir nach Gl. (41):

$$Z_n \approx \frac{1}{8} N^2 (\bar{D} \varrho_1)^{2n} = \frac{1}{8} N^2 \cdot \varrho_n^2 \cdot \bar{D}^{2n} \tag{43}$$

Für ein Molekül, daß in allen n Dimensionen die Ausdehnung $\bar{D}$ hat und daß durch N_o Basisfunktionen beschrieben wird, d.h. $N_o = \bar{D}^n \cdot \varrho_1^n = \bar{D}^n \cdot \varrho_n$, gilt:

$$Z_n \approx \frac{1}{8} N_o^4 \tag{44}$$

Das ist genau der Wert, den man erwartet, denn wenn das Molekül nur die Ausdehnung $\bar{D}$ in jeder Raumrichtung hat, ist die Anzahl der vernachlässigbar kleinen Integrale sehr gering.

Unser wesentlichstes Ergebnis erhalten wir aus Gl. (43):

$$Z_n \sim \bar{D}^{2n} \quad ; \; n = 1,2,3 \tag{45}$$

Wir sehen also, daß die mittlere Reichweite eine ungeheuer große Bedeutung für die Anzahl der zu berechnenden Integrale hat.

c) Notwendige Bedingungen, die für gute Basisfunktionen für große Moleküle erfüllt sein müssen: Diese Bedingungen sind im einzelnen:

I) Die Zahl der zu berechnenden Integrale muß möglichst klein sein, d.h. die mittlere Reichweite $\bar{D}$ muß einen minimalen Wert annehmen (vgl. Glg.(45)).

II) Die Zahl der Basisfunktionen pro Atom in unserem Molekül (dargestellt durch ϱ_n in Gl.(42)), die notwendig ist um einen bestimmten Energiewert bei der Berechnung des Moleküls zu erreichen, muß nach Gl.(43) möglichst klein sein.

III) Die Basisfunktionen müssen so beschaffen sein, daß nach einer SCF-Rechnung mit ihnen eine zufriedenstellende Lokalisierung möglich ist. Dies ist sowohl von anschaulichem Interesse als auch für die Berechnung der Korrelationsenergie von entscheidender Bedeutung.

IV) Die Basisfunktionen dürfen keine Tendenz zur Übervollständigkeit aufweisen. Direkt hiermit verknüpft ist die Frage der numerischen Stabilität der Rechnungen.

V) Die Basisfunktionen sollten einem vollständigen Satz entnommen sein, d.h. unter anderem: Sie müssen quadratintegrierbar sein und vor allem muß das Verhalten der Gesamt-Wellenfunktion für große Abstände vom Schwerpunkt des Moleküls (d.h. deren exponentieller Abfall) mit Hilfe der Basisfunktionen darstellbar sein.

Wir wollen nun anhand der Folge der Basissätze, bei denen der Radialanteil der Basisfunktionen gegeben ist durch:

$$\exp(-n|\underline{r}-\underline{a}|^m) \qquad m = 1,2,\ldots\infty \tag{46}$$

diskutieren, wie gut die obigen 5 Bedingungen erfüllt sind. Hierzu wählen wir für m die Werte 1,2,4 und 100. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 7 enthalten:

Tab.7: Die Güte der durch (46) charakterisierten Basissätze anhand der obigen Kriterien I-V:

	m	Z_n von*) Gl.(43)	Zahl der notw. Basisfkt.	Lokalisierbarkeit	Numerische*) Stabilität	Verhalten*) der WF für große r
(Slater)	1	sehr schlecht	sehr gut	sehr schlecht	sehr schlecht	sehr gut
(Gauß)	2	schlecht	gut	schlecht	schlecht	zufriedenstellend
	4	gut	zufriedenstellend	gut	gut	schlecht
	100	optimal	extrem schlecht	sehr gut	sehr gut	extrem schlecht

Den Schluß, den wir aus den Ergebnissen der Tab.7 ziehen, ist folgender:

Es gibt bei den durch (46) charakterisierten Basissätzen keinen Basissatz, der alle für die zufriedenstellende Berechnung großer Moleküle notwendigen 5 obigen Bedingungen erfüllt.

d) Geeignete Basisfunktionen für große Moleküle (allgemein)

Man braucht grundsätzlich drei verschiedene Typen von Basisfunktionen gleichzeitig. Diese Typen sind im einzelnen:

Cusp-Funktionen φ_c: Diese Funktionen beschreiben die Elektronenspitze und die unmittelbare Umgebung an den Atomkernen des Moleküls. Die Reichweite dieser Funktionen darf nicht größer als eine halbe Bindungslänge sein.

*) Bei gleicher Anzahl von Basisfunktionen pro Atom (d.h. für ϱ_n = const. in Gl.(43))

Bindungsfunktionen φ_b: Sie beschreiben die Wellenfunktion im Raumbereich zwischen benachbarten Atomkernen. Ihre maximale Reichweite darf wegen der Bedingung I (d.h. $\bar{D}$ muß möglichst klein sein) nicht größer als eine Bindungslänge sein.

Anisotrope Funktionen $\varphi_{a.i.}$: Diese Funktionen - deren Handhabung nicht ganz einfach ist - sorgen für das richtige Verhalten der Wellenfunktion für $r \to \infty$. Diese Basisfunktionen haben eine geringe Reichweite (kleiner als eine Bindungslänge) zu den nächstliegenden Atomkernen, aber eine große Reichweite in den Raumbereich hinein, in dem keine weiteren Kerne liegen. Sie sind z.B. für C-Atome in Methylgruppen unnötig. Die anisotropen Funktionen benachbarter "Peripherieatome" müssen sich derart überlappen, daß das ganze Molekül von einer "dichten Hülle" derartiger Funktionen umgeben ist. Beispiele für die Anwendung dieser Basisfunktionen φ_c, φ_b und $\varphi_{a.i.}$ werden noch gegeben.

Wir wollen nun sehen, wie weit diese gemischten Basisfunktionen φ_c, φ_b und $\varphi_{a.i.}$ alle 5 Bedingungen erfüllen:

Zur Bedingung I und II: Die mittlere Reichweite $\bar{D}$ der so gewählten Basisfunktionen beträgt bei einem hyperthetischen mittleren Bindungsabstand von 2.2 a.E. ungefähr 2 a.E. Unter Verwendung von Relation (43) erhalten wir mit (36) und (37) - wenn wir gleichzeitig davon ausgehen, daß die Zahl der Basisfunktionen pro Atom bei diesen Funktionen gegenüber den üblichen Slaterfunktionen um den Faktor 1,5 und gegenüber Gaußfunktionen um den Faktor 1,2 höher ist - die in Tabelle 8 zusammengefaßten Ergebnisse:

Tab. 8: Angabe der Faktoren um die sich bei Verwendung der gemischten Basisfunktionen die Zahl der zu berechnenden Integrale gegenüber Slater- und Gaußfunktionen verringert:

	Slaterfunktionen	Gaußfunktionen
1 dim. Molekül	54	23,2
2 dim. Molekül	2 940	537
3 dim. Molekül	160 000	12 500

Aufgrund der geringen Reichweite tragen nur die Basisfunktionen unmittelbar benachbarter Zentren zur Elektronendichte bei. Eine gute Lokalisierung ist bei diesen Funktionen im Gegensatz zu den Slater- und Gaußfunktionen möglich. Bedingung III ist somit erfüllt. Es ist anschaulich naheliegend, daß auch die Bedingungen IV und V erfüllt werden können.

e) Konkrete Vorschläge für derartige gemischte Basisfunktionen:

Bei der Folge der durch Glg.(46) gegebenen Basisfunktionen sind diejenigen mit geradem m besonders günstig, da dann die Berechnung der einzelnen Vierzentrenintegrale "relativ" einfach wird, da dann in den Exponentialausdrücken der Integranden nur einfache Polynome auftreten.

Wir wollen nun im folgenden für die in diesem Kapitel unter Abschnitt d allgemein beschriebenen Basisfunktion konkrete Vorschläge machen:

Cusp-Funktionen φ_c: Hier eignen sich wohl am besten GF's mit großen η-Werten, die man von Standardbasissätzen übernehmen kann.

Bindungsfunktionen φ_b: Hier wollen wir 4 verschiedene Vorschläge machen für den Radialanteil dieser Funktionen:

1. $$\varphi_b(r) = \begin{cases} \exp(-\eta r^2) & \text{für } r \leq R_B \\ 0 & \text{für } r > R_B \end{cases} \qquad R_B = \text{Bindungslänge} \qquad (47)$$

2. $$\varphi_b(r) = \begin{cases} \exp(-\eta_1 r^2) & \text{für } r \leq 0{,}7 \cdot R_B = A \\ c\,\exp(-\eta_2 r^2) & \text{für } r > 0{,}7 \cdot R_B \text{ (stetige Ergänzung)} \end{cases} \qquad (48)$$

   Hierbei gilt: $\eta_2 \approx 10 \cdot \eta_1 ; c = \exp(A^2(\eta_2 - \eta_1))$

3. $$\varphi_b(r) = \exp(-\eta(r^2 + d\, r^m)) \qquad m = 4 \text{ oder } 6 \qquad (49)$$

4. Die Bindungsfunktionen werden durch eine geeignete Linearkombination von Gaußfunktionen mit relativ großen η-Werten approximiert.

Die Funktionstypen 1 und 2 haben den Vorteil, daß ebenso wie bei den GF's der Integrand der allgemeinen Vierzentrenintegrale durch quadratische Ergänzung so umgeformt werden kann, daß er nur noch von zwei Zentren abhängt; jedoch hat man hier große Schwierigkeiten mit den Integrationsgrenzen. Der Funktionstyp 3 scheint uns am geeignetsten, jedoch muß das noch durch eine sorgfältige Überprüfung geklärt werden. Der 4. Vorschlag ist wegen der großen Zahl von GF's, die zur Approximation der φ_b notwendig sind, vermutlich wenig geeignet.

Anisotrope Funktionen $\varphi_{a.i.}$: Hier muß man die "Richtung" der Anisotropie" den lokalen topologischen Verhältnissen an jedem Zentrum anpassen. Wir schlagen hier folgenden Funktionstyp als "Modellfunktion" vor:

$$\varphi_{a.i.}(r,\vartheta) = \exp(-n(r^2 + c\cdot f(\vartheta)r^4)) \qquad (50)$$

Hierbei ist ϑ der Winkel zwischen dem Vektor $\underline{r}$ und einer jeweils festzulegenden Anisotropieachse. Als ein einfaches Beispiel für $f(\vartheta)$ geben wir an:

$$f(\vartheta) = \begin{cases} 0 & \text{für } 0^\circ \leq \vartheta \leq 60^\circ \\ \sin(\frac{3}{4}\cdot(\vartheta - 60)) & \text{für } 60^\circ \leq \vartheta \leq 180^\circ \end{cases} \qquad (51)$$

Wenn wir nun in Gl.(50), also für $f(\vartheta)$ die in Gl.(51) definierte Funktion einsetzen, so haben wir für $0^\circ \leq \vartheta \leq 60^\circ$ eine GF, d.h. eine Funktion mit relativ großer Reichweite. für $60^\circ \leq \vartheta \leq 180^\circ$ ist $f(\vartheta)$ eine streng monoton wachsende Funktion mit $f(60^\circ)=0$ und $f(180^\circ)=1$. Für diesen Bereich haben wir jetzt wegen des dann in Gl.(50) vorhandenen r^4-Anteils im Exponenten eine relativ kleine Reichweite und somit insgesamt die gewünschte Anisotropie. Diese anisotropen Funktionen approximiert man am zweckmäßigsten durch einfache GF's, wobei die Verschiebung der GF's vom zugehörigen Atomkern um so größer ist, je kleiner die n-Werte dieser GF's sind.

f) Genaue Wahl dieser gemischten Basisfunktionen für einige Moleküle:

Die Wahl der neuen Basisfunktionen wird im einzelnen Fall oft dadurch erschwert, daß - im Gegensatz zu den Verhältnissen in einem Kristall - einzelne Atome sowohl im "Innern" des Moleküls als auch an seiner Peripherie liegen Das sei durch die folgenden zwei Beispiele erläutert

1. Wir haben ein lineares Molekül. In Richtung der Molekülachse brauchen wir Bindungsfunktionen, senkrecht dazu jedoch anisotrope Funktionen. Die Lösung des Problems sieht dann - wenn die Molekülachse in x-Richtung verläuft - beispielsweise so aus:

$$\varphi(r) = \exp(-\eta(y^2+z^2)+\eta(x^2+dx^4))$$

d.h. wir haben eine Mischung aus den Bindungs- und Anisotropiefunktionen.

2. Als nächstes Beispiel wollen wir mehrkernige Kohlenwasserstoffe (z.B.: Benzol, Anthracen, Benzpyren) nehmen: Das Kohlenstoffgerüst möge hierbei in der x y-Ebene liegen. Wir haben dann für den Radialteil aller Basisfunktionen mit Ausnahme der Cusp-Funktionen an den C-Atomen die Basisfunktionen:

$$\varphi(r) = \exp(-\eta((x^2+y^2)+d(x^2+y^2)^2)-\eta z^2)$$

zu wählen. An allen H-Atomen ist dagegen die direkte Verwendung der Bindungs- und Anisotropiefunktionen möglich. Das gilt auch, falls OH-, CH_3^- oder NH_2-Gruppen auftreten.

g) <u>Die Abhängigkeit der Rechenzeit von der Molekülgröße bei PNO-CI-Rechnungen</u>:

Wenn N die Zahl der Basisfunktionen ist, so erhalten wir etwa bei Verwendung von GF's, falls wir <u>alle</u> auftretenden kleinen Größen (Integrale, Interpaarenergien und PAF's) berechnen, für die gesamte Rechenzeit T einer PNO-CI-Rechnung:

$T \sim N^8$ ohne Vernachlässigung kleiner Terme.

Dies Ergebnis kommt wie folgt zustande: Die Zahl der zu berechnenden Integrale beträgt dann N^4, die Zahl der zu berechnenden Interpaarbeiträge ist proportional zu N^2 (falls wir die plausible Annahme machen, daß die Zahl der Basisfunktionen pro Atomkern konstant sein soll) und ebenso ist dann die Zahl der zu berechnenden PAF's proportional zu $N^2 \cdot N^2 = N^4$. Da nun aber die Rechenzeit für einen PAF proportional zur Anzahl der berechneten Integrale ist, ist die Gesamtrechenzeit natürlich proportional zu $N^4 \cdot N^4 = N^8$.

Läßt man nun die ganz kleinen Integrale weg, so hat man (siehe [64],[65]) näherungsweise eine N^2-Abhängigkeit für die Anzahl der zu berechnenden Integrale. Analog gilt: Läßt man die ganz kleinen Terme weg, so reduziert sich die Zahl der zu berechnenden Interpaarbeiträge und ist assymptotisch proportional zu N, die Zahl der zu berechnenden PAF's wäre dann auch proportional zu N. Insgesamt haben wir also eine Abhängigkeit der Rechenzeit T von der Zahl N der Basisfunktionen:

$T \sim N^3$ bei Vernachlässigung kleiner Terme*)

wobei diese Abhängigkeit nur dann gilt, wenn das Molekül hinreichend groß ist.

Bei der Verwendung der neuen hier vorgeschlagenen Basisfunktionen ändert sich an diesen Betrachtungen im Prinzip nichts, nur daß dann die Molekülgröße, von der an diese N^3-Abhängigkeit gilt, erheblich kleiner ist, und in den Bereich kommt, in dem man z. Zt. bereits Molekülrechnungen durchführen kann. Von einiger Bedeutung ist bei PNO-CI-Rechnungen die Frage, wie schnell man die PAF's (siehe Glg.(22)-(27)) bestimmen kann. Da man mit den neuen ge-

---

*) Eine genauere Herleitung ergibt hier $N^3 \cdot (\ln N)^4$ anstelle von N^3.

mischten Basisfunktionen gut lokalisieren kann, werden nicht nur die PAF's kleiner, sondern es ergibt sich vermutlich auch die Möglichkeit (siehe Kap.VI letzter Abschnitt), daß man die PAF's als Funktion der Bindungsabstände und Bindungswinkel bei kleinen Systemen bestimmen und auf größere Systeme übertragen kann; hierbei wird man die Paarfunktionen (siehe Kap. IVd) verwenden, was - wie wir in Kap. VI gesehen haben - keine nennenswerte Verschlechterung der WF bedeutet.

Insgesamt kann man sagen, daß mit Hilfe der neuen gemischten Basisfunktionen PNO-CI- und damit auch CEPA-Rechnungen für größere Moleküle in absehbarer Zeit möglich erscheinen.

Tabelle 1: Gesamtenergien für CH_4 und CH_5^+ (alle Werte negativ, in a.E.)

	CH_4	CH_5^+				
Symmetrie	T_d	D_{3h}	C_{4v}	C_{2v}	C_s'	C_s''
SCF						
Hariharan et.al. [34]	-	40.3802	-	-	40.4057	-
Basis D [35]	40.2052	40.3837	40.3957	40.4012	40.4101	-
Basis E (diese Arbeit)	40.2129	40.3933	40.4061	40.4140	40.4207	40.4164
IEPA						
Basis D' [35]	40.4169	40.6044	40.6115	40.6213	40.6216	-
Basis E s.o.	40.4263	40.6240	40.6367	40.6368	40.6395	40.6398
CI (Basis E)	40.4018	40.5936	40.6052	40.6100	40.6109	40.6106
CEPA (Basis E)	40.4141	40.6078	40.6193	40.6233	40.6232	40.6236

In dieser Tabelle wurde nur die Korrelationsenergie der Valenzelektronen berechnet. Mit der experimentellen nicht rel. Gleichgewichtsgeometrie von CH_4 im Wert von 40,515([1],[3]), einem geschätzten HF-limit von 40,221 und einem Beitrag für die K-Schale von 0,050 erhalten wir bei den CEPA-Rechnungen mit Basis E ungefähr 85% der Korrelationsenergie.

Tabelle 2: SCF-Potentialkurven für die Annäherung eines Protons an das Methan (s.Fig.2) (Alle Werte negativ, in a.E.)

R(a.E.)	ohne GF'en	mit GF'en	Opt. Geom.
a) Annäherung zu einer Kante (C_{2v})			
∞	40.204165	40.204165	40.204165
12	40.204453	40.204455	-
10	40.204751	40.204763	-
8	40.205591	40.205966	-
6	40.208628	40.215080	40.216625
4	40.221654	40.273592	40.279518
3.5	40.227754	40.305722	-
3	40.233155	40.343358	40.351055
2.5	40.231404	40.377247	-
2.11	40.218418	40.383759	40.396976
			(CH_5^+; C_{2v}-Konf.)
b) Annäherung zu einer Ecke (C_{3v})			
∞	40.204165	40.204165	40.204165
12	40.204371	40.204385	-
10	40.204633	40.204812	-
8	40.205501	40.206687	-
6	40.209738	40.224597	40.230291
4	40.231752	40.318395	40.333897
3.8	40.232654	40.330233	-
3.5	40.230070	40.339116	40.342611
3.3	40.202628	40.330511	40.342611
			(CH_5^+; C_{3v}-Konf.)
c) Annäherung zu einer Fläche (C_{3v})			
∞	40.204165	40.204165	40.204165
12	40.204454	40.204460	-
10	40.204766	40.204771	-
8	40.205571	40.205590	-
6	40.208325	40.212049	40.212691
4	40.221480	40.255871	40.260919
3.5	40.230076	40.281964	-
3	40.242457	40.314910	40.324700
2.5	40.255543	40.347552	-
2.112	-	40.356718	40.380270
2.0	-	40.357390	(CH_5^+; D_{3h}-Konf.)

Tabelle 3

Gesamtenergien von H_2O und OH_3^+ (alle Werte sind negativ, in a.E.)

	H_2O	OH_3		
		Planar	Pyramidal	Barriere (Kcal/Mol)
SCF				
Kollmar [51]	-	76.32957*)	76.33260*)	1.9
Lischka [49]	-	76.34091*)	76.34333*)	1.5(0,63; 1,05)**)
Meyer [2]	76.06275			
Basis A	-	76.33932	76.34091	-
Basis B	-	76.33950	76.34102	-
Basis C	76.06105	76.34102	76.34190	-
IEPA				
Lischka [49]	-	76.58947	76.60166	3.5Δ)
Meyer [2]	76.36477	-	-	-
Basis A	-	76.61313	76.61526	1.337
Basis B	-	76.61692	-	-
Basis C	76.35831	76.62875	76.63143	1.707
CI				
Meyer [2]	76.31334	-	-	-
Basis A	-	76.56700	76.56904	0.928
Basis B	-	76.57092	76.57263	1.073
Basis C	76.30608	76.58228	76.58445	1.362
CEPA				
Meyer [2]	76.32699	-	-	-
Basis A	-	76.57910	76.58064	0.967
Basis B	-	76.58245	76.58423	1.117
Basis C	76.31952	76.59451	76.59687	1.481

*) Die Geometrie wurde in der SCF-Näherung optimisiert

Δ) Extrapolierter Wert; Einzelheiten siehe [49]

**) Werte für die Barriere mit zwei anderen Basissätzen; s. [49]

Es wurde in dieser Tabelle nur die Korrelationsenergie der Valenzelektronen berücksichtigt. Mit der experimentellen Gleichgewichtsgeometrie von H_2O im Wert von 76,4314 [2] einen geschätzten HF-limit von 76,070, einem Beitrag für die K-Schale des O-Atoms von 0,058 (siehe [2]) erhalten wir mit den CEPA-Rechnungen der Basis C ungefähr 86% der Korrelationsenergie.

Tabelle 4: Korrelationsenergien aller Valenzorbitale von CH_4, CH_5^+ und C_2H_4 (alle Werte negativ, in a.E.)

Molekül	Symmetrie	CI	IEPA	IEPAN	IEPAN-PAF	1-Par.-CI	3-Par.-CI	N-Par.-CI	N-Par.-CI PAF 2 = 0
CH_4	T_d	0.188939	0.213387 (+12.940)	0.197456 (+4.508)	0.181076 (-4.162)	0.185012 (-2.078)	0.187472 (-0.777)	0.188339 (-0.317)	0.188421 (-0.274)
CH_5^+	D_{3h}	0.200262	0.230683 (+15.191)	0.211649 (+5.686)	0.192168 (-4.041)	0.196959 (-1.649)	0.198945 (-0.657)	0.199726 (-0.267)	0.199852) (-0.204)
	C_{4v}	0.199049	0.230591 (+15.846)	0.211307 (+6.159)	0.189697 (-4.698)	0.195447 (-1.810)	0.197348 (-0.854)	0.198160 (-0.446)	0.198258 (-0.397)
	C_{2v}	0.196012	0.222765 (+13.650)	0.205491 (+4.836)	0.188552 (-3.806)	0.192814 (-1.631)	0.194864 (-0.586)	0.195547 (-0.237)	0.195563 (-0.233)
	C_s'	0.190189	0.218402 (+14.835)	0.201781 (+6.095)	0.182585 (-3.998)	0.187088 (-1.630)	0.188842 (-0.708)	0.189535 (-0.343)	0.189610 (-0.304)
	C_s''	0.194170	0.223411 (+15.060)	0.206002 (+6.094)	0.186556 (-3.921)	0.191353 (-1.450)	0.193042 (-0.581)	0.193615 (-0.286)	0.193732 (-0.225)
C_2H_4	D_{2h}	0.271479	0.343558 (+26.550)	0.293191 (+7.998)	0.240181 (-11.529)	0.261771 (-3.576)	- -	0.268666 (-1.036)	- -

Die Werte in Klammern geben die prozentuale Abweichung der verschiedenen Näherungen von den CI-Resultaten an.

Tabelle 5: Korrelationsenergien von H_2O und OH_3^+ (alle Werte negativ, in a.E.)

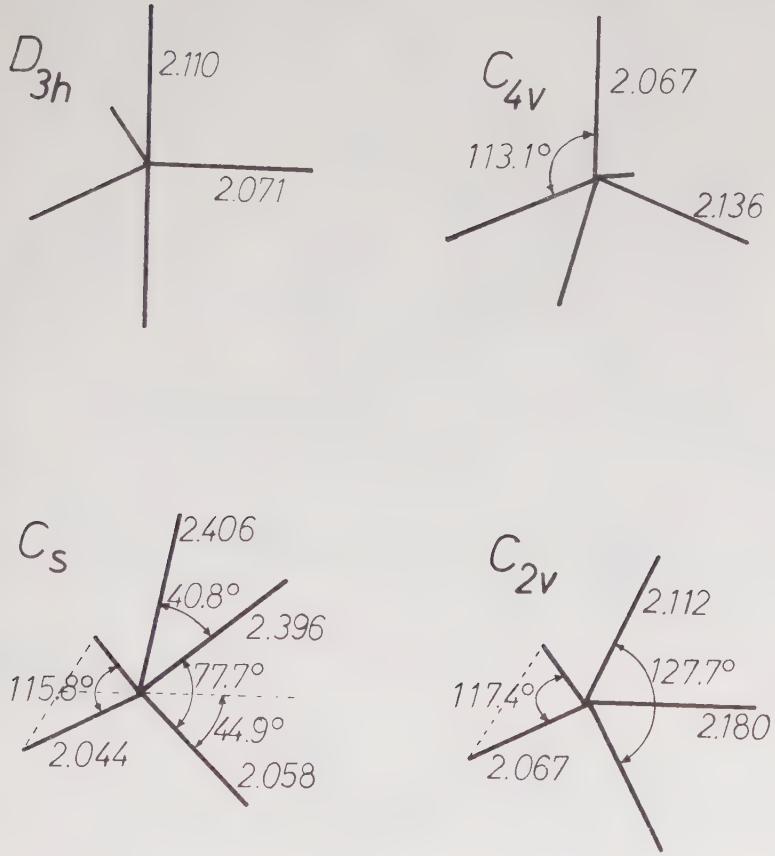
Molekül	Basis	CI	IEPA	IEPAN	IEPAN+PAF	1-Par.-CI	3-Par.-CI	N-Par.-CI	N-Par.-CI PAF 2 = 0
H_2O	C	0.243540	0.296655 (+21.809)	0.274602 (+12.754)	0.223972 (-8.035)	0.237143 (-2.627)	0.239670 (-1.589)	0.240561 (-1.223)	0.240586 (-1.213)
OH_3^+ planar	B'	0.207590	0.254070 (+22.390)	0.238771 (+15.021)	0.190656 (-8.157)	0.202783 (-2.316)	0.204043 (-1.708)	0.204094 (-1.684)	0.204172 (-1.647)
	A	0.227002	0.274100 (+20.743)	0.256247 (+12.879)	0.210542 (-7.255)	0.221681 (-2.348)	0.223625 (-1.491)	0.224522 (-1.096)	0.224565 (-1.078)
	B	0.230515	0.277408 (+20.343)	0.259151 (+12.423)	0.213917 (-7.200)	0.225170 (-2.319)	0.227156 (-1.457)	0.227776 (-1.188)	0.227815 (-1.171)
	C	0.240366	0.286838 (+19.334)	0.267902 (+11.456)	0.224263 (-6.699)	0.234921 (-2.265)	0.237009 (-1.397)	0.237616 (-1.144)	0.237657 (-1.127)
OH_3^+ pyramidal	B'	0,214705	0.266631 (+24.185)	0.248924 (+15.938)	0.195010 (-9.173)	0.209492 (-2.428)	0.210800 (-1.819)	0.210840 (-1.800)	0.210915 (-1.765)
	A	0.227011	0.274352 (+20.854)	0.256277 (+12.892)	0.211532 (-6.819)	0.222265 (-2.090)	0.224115 (-1.276)	0.224417 (-1.143)	0.224596 (-1.064)
	C	0.241738	0.288718 (+19.434)	0.269382 (+11.436)	0.226386 (-6.350)	0.236886 (-2.007)	0.238645 (-1.279)	0.238886 (-1.179)	0.239079 (-1.100)

Die Werte in Klammern geben die prozentuale Abweichung der verschiedenen Näherungen von den CI-Resultaten an.

Tabelle 6: Paaradditionsfehler (in 10^{-2} a.E.)

Molekül	ΣININ	ΣINSI	ΣINTRI	ΣSISI	ΣSITRIG	ΣSITRI	ΣTRITRI	vernachl. PAF	Summe aller PAF
H_2O	0,2786	-0,9873	2,1935	0,0401	0,9782	1,7782	0,7789	0,0029	5,0630
OH_3^+ pl. Basis B'	0,0795	+0,0241	1,9781	0,0301	0,8744	1,2413	0,5727	0,0112	4,8115
OH_3^+ pl. Basis A	0,2388	-0,7599	1,9674	0,0582	0,8726	1,4795	0,7101	0,0040	4,5706
OH_3^+ pl. Basis B	0,2434	-0,8218	1,9745	0,0595	0,8721	1,4875	0,7037	0,0045	4,5234
OH_3^+ pl. Basis C	0,2389	-0,9041	1,9373	0,0560	0,8617	1,4860	0,6837	0,0046	4,3638
OH_3^+ pyr. Basis B'	0,0789	0,0241	2,1933	-0,0256	0,9728	1,3619	0,5572	0,0124	5,391
OH_3^+ pyr. Basis A	0,1985	-0,6529	2,0003	-0,0290	0,9024	1,5115	0,5179	0,0222	4,474
OH_3^+ pyr. Basis C	0,1992	-0,7367	1,9713	-0,0346	0,8839	1,5056	0,4869	0,0239	4,300
CH_4	0,3728	-1,4888	1,1611	-0,0380	0,4743	0,8573	0,2890	0,0103	1,638
CH_5^+ D_{3h}	0,3109	-1,2642	1,3648	-0,0070	0,4427	0,8068	0,2808	0,0133	1,948
CH_5^+ C_{4v}	0,3046	-1,1389	1,4036	-0,0306	0,4830	0,8044	0,3237	0,0110	2,161
CH_5^+ C_{2v}	0,0343	-1,3934	1,2571	-0,0110	0,4410	0,7993	0,2575	0,0001	1,694
CH_5^+ C_s'	0,0211	-0,8908	1,1583	-0,0061	0,4789	0,7067	0,2526	0,0089	1,920
CH_5^+ C_s''	0,2226	-0,9881	1,2325	-0,0046	0,4847	0,7753	0,2502	0,0135	1,944

Fig. 1: Die vier diskutierten Konformationen des CH_5^+



Die Gleichgewichtsgeometrien der einzelnen Konformationen wurden im Rahmen von SCF-Rechnungen bestimmt; hierbei wurden alle Winkel und Abstände unter Berücksichtigung des jeweiligen Symmetrietyps optimisiert.
Alle Zahlenangaben in a.E.

Fig. 2: Untersuchte Reaktionswege bei der Reaktion
$CH_4 + H^+ \rightarrow CH_5^+$

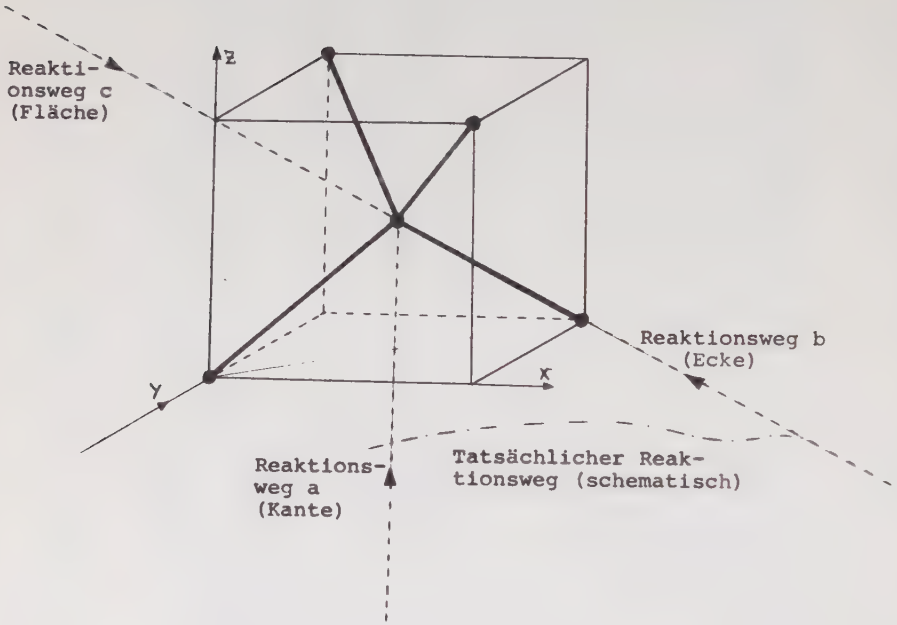
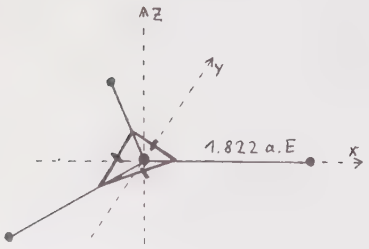
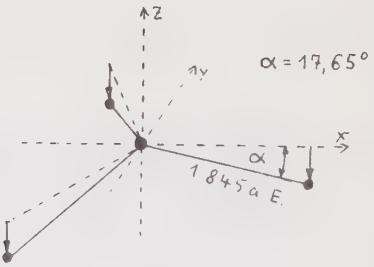


Fig. 3: Gleichgewichtsgeometrie des OH_3^+

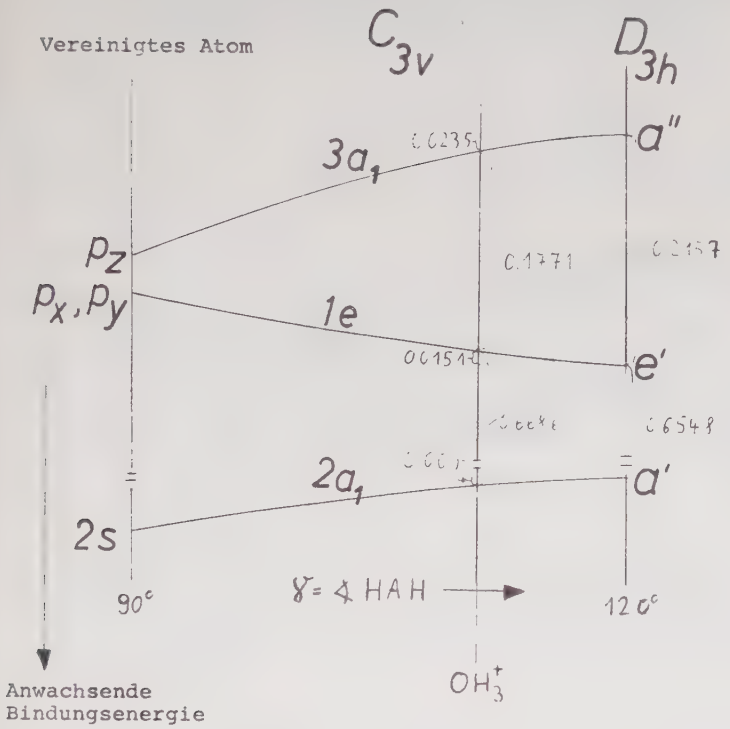


a) OH_3^+ planar; D_{3h}



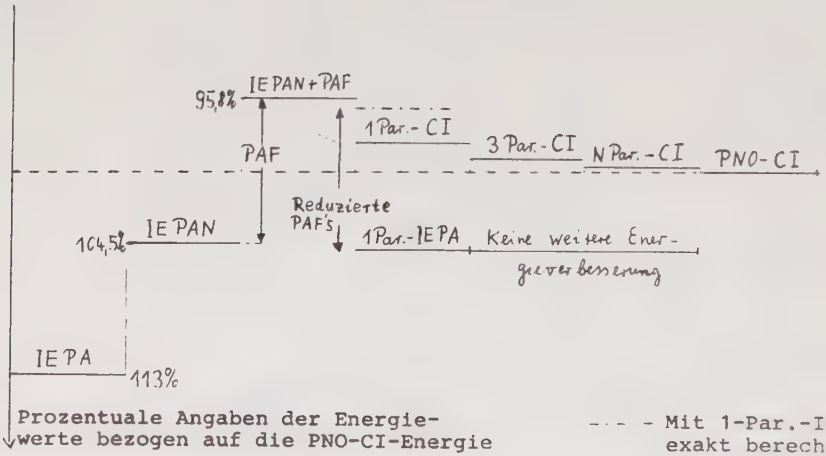
b) OH_3^+ pyramidal; C_{3v}
Die Symmetrieachse ist die z-Achse

Fig. 4: Walsh'sches Korrelationsdiagramm für AH_3-Moleküle



Die in der Figur angegebenen Zahlenwerte sind aus den SCF-Rechnungen mit Basis C entnommen (siehe Tab. 3; Zahlenangaben in a.E.)

Fig. 5: Schema zur schrittweisen Korrektur der IEPA-Energien. Als prozentuale Angaben bezogen auf die PNO-CI-Energie wurden die Ergebnisse am CH_4 (siehe Tab. 4) genommen.



Prozentuale Angaben der Energiewerte bezogen auf die PNO-CI-Energie

- - - Mit 1-Par.-IEPA-WF exakt berechnete Energie

Literaturverzeichnis

[1] V. Dyczmons; Diplomarbeit

[2] W. Meyer; Int. J. Quant.Chem. S.5. 341 (1971)

[3] W. Meyer, J.Chem.Phys. 58, 1017 (1973)

[4] P.-O. Löwdin; Phys.Rev. 97, 1474 (1955)

[5] W.A. Bingel; J.Chem.Phys. 32, 1522 (1960)

[6] R. McWeeny; Proc. Roy. Soc. (London) A253, 242 (1959)

[7] A.C. Hurley, J. Lemard-Jones, J.A. Pople, Proc.Roy.Soc.(London) A220, 446 (1953)

[8] H. Shull; J.Chem.Phys. 30, 1405 (1959)

[9] A.J. Coleman, Rev.Mod.Phys. 35, 668 (1963)

[10] W. Kutzelnigg; Theoret. Chim. Acta 1, 327 (1963)

[11] F. Sasaki; Phys. Rev. 138, B 1338 (1963)

[12] R. K. Nesbet; IBM-Research Paper RJ-284, Feb. 4 (1964)

[13] W. Kutzelnigg, V.H. Smith; Uppsala Preprint No.130, July 15 (1964)

[14] J. M. Foster, S.F. Boys, Rev.Mod. Phys. 32, 303 (1960)

[15] E.R. Davidson, C.F. Bender; J.Chem.Phys. 49, 465 (1968)

[16] L. Brillouin; Actualites Sci. et Ind. No. 159 (Hermann et Cie., Paris 1934)

[17] M. Jungen, R. Ahlrichs; Theoret. chim.Acta 17, 339 (1970)

[18] W. Kutzelnigg; Molecular calculations including electron correlation.
In: E. Clementi (Ed.): Selected topics in molecular physics. Seite 91, Weinheim: Verlag Chemie 1972

[19] R. Ahlrichs, W. Kutzelnigg; J. Chem.Phys.48, 1819 (1968)

[20] J. Goldstone; Proc.Roy.Soc.(London), A239,267 (1957)

[21] O. Sinanoglu; J.Chem.Phys.36, 706, 3198 (1962)

[22] C. Edmiston, M. Krauss; J.Chem.Phys.42, 1119 (1965), 49, 196 (1968)

[23] W. Meyer; wird veröffentlicht

[24] V.L. Tal'rose, A.K. Lyubimova; Dokl.Akad.Nank SSSR 86, 909 (1952)
Weitere Arbeiten werden zitiert in: F.H. Field, M.S. Munson; J.Am.Chem.Soc. 87, 3289 (1965)

[25] G.A. Olah, R. H. Schlosberg; J. Am.Chem.Soc. 90, 2726 (1968)
[26] V.L. Tal'rose, E.L. Frankevitch; J.Am.Chem.Soc.80, 2344 (1958)
[27] R.M. Tutledge, Q.F. Saturno; J.Chem.Phys. 43, 597 (1965)
[28] W. Fink; Thesis, Princeton NJ 1966
[29] J.L. Gole; Chem.Phys.Lett. 4 (1969)
[30] W.Th.A.M. van der Lugt, P. Ros (1969)
[31] G.A. Olah, G. Klopman, R.H. Schlosberg; J.Am.Chem.Soc.91, 3261 (1969)
[32] H. Kollmar, H.O. Smith; Chem.Phys.Lett. 5, 7 (1970)
[33] V. Dyczmons, V. Staemmler, W. Kutzelnigg; Chem.Phys. Lett. 5, 361 (1970)
[34] P.C. Hariharan, W.A. Lathan, J.A. Pople; Chem.Phys.Lett. 14, 385 (1972)
[35] V. Dyczmons, W. Kutzelnigg; Theoret. Chim. Acta (März 1974) im Druck
[36] S. Huzinaga; J.Chem.Phys. 42, 1293 (1965)
[37] D.R. Hartree; Proc. Cambridge Phil. Soc. 24, 89 (1928)
[38] H.-U. Mittmann, H.-P. Weise, A. Ding und A. Henglein: Z. Naturforschung 26a 2, 1282 (1971)
[39] J.O. Lundgren; Acta Cryst. 28B, 475 (1972) und dort enthaltene Zitate
[40] J.O. Lundgren, J.M. Williams; J.Chem.Phys. 58, 788 (1973)
[41] R. Savoie, P.A. Giguère; J.Chem.Phys. 41, 2698 (1964)
[42] M. Eigen; Angew. Chem. 75, 489(1963) und dort enthaltene Zitate
[43] P. Kebarle, S.K. Searles, A. Zolla, J. Scaborough, M. Arshadi; J. Am.Chem. Soc. 89, 6393 (1967)
[44] M. De Paz, J.J. Leventhal, L. Friedman, J.Chem.Phys. 51, 3748 (1969)
[45] W.P. Kraemer, G.H.F. Dierksen; Chem.Phys. Letters 5, 463 (1970)
[46] A.D. Walsh; J.Chem.Soc. 2260, 2266, 2296, 2301 (1953)
[47] W.A. Bingel; Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology; Academic Press Inc., New York (1964), S.191-205
[48] R.S. Mulliken; Can. J. Chem. 36, 10 (1958)

[49] H. Lischka, V. Dyczmons; Chem.Phys. Letters 23, 167 (1973)
[50] F. Driessler, R. Ahlrichs; Chem.Phys. Letters 23, 571 (1973)
[51] P.A. Kollmar, C.F. Bender; Chem.Phys.Letters 21, 271 (1973)
[52] V.Dyczmons, R. Kebabcioglu; wird veröffentlicht
[53] M.D. Newton, S. Ehrenson; J.Am.Chem.Soc. 93, 4971 (1971)
[54] M.S.B. Munson; J.Am.Chem.Soc.87, 2332 (1969)
[55] W.A. Bingel; J.Chem.Phys.30, 1250, 1254 (1959); Z.Naturforsch. 16a, 668 (1961)
[56] A.D. Walsh; J.Chem.Soc. 2296 (1953)
[57] A. Rank, L.C. Allen, E. Clementi; J.Chem.Phys.52, 4133 (1970)
[58] F. Driessler, R. Ahlrichs, V. Staemmler, W. Kutzelnigg; Theoret.chim.Acta 30, 315 (1973)
[59] E.R. Kari, I.G. Csizmadia; J.Chem.Phys. 56, 4337 (1972)
[60] P. Millié, G. Berthiér, Intern. J. Quant.Chem. 2, 67 (1968)
[61] J.C. Slater; Phys. Rev. 36, 51 (1930)
[62] S.F. Boys; Proc.Roy.Soc. London A200, 542 (1950)
[63] V. Dyczmons; Theoret.chim.Acta 28, 307 (1973)
[64] R. Ahlrichs; unveröffentlichte Ergebnisse

Lebenslauf

Am 23.7.1942 wurde ich als Sohn des Amtmanns Robert Dyczmons und seiner Ehefrau Liesel, geb. Seeger, in Posen geboren. Ich bin deutscher Staatsangehöriger.

Im November 1944 floh meine Mutter mit meinen beiden Brüdern und mir nach Westdeutschland. Ich wuchs in Oberhausen auf und besuchte dort von 1949 bis 1953 die Volksschule. Anschließend wechselte ich zum Novalisgymnasium in Oberhausen und bestand dort 1962 das Abitur.

Nach der Reifeprüfung begann ich im Sommersemester 1962 mit dem Studium der Physik in Göttingen. Dort bestand ich im Juli 1965 das Vordiplom. Im Oktober 1967 begann ich am Lehrstuhl für Theoretische Chemie unter Leitung von Prof. Dr. W. A. Bingel mit der Diplomarbeit über das Thema "Quantenchemische Rechnungen am CH_5^+-Ion". Im Juli 1970 bestand ich die Diplomprüfung für Physiker.

Anschließend beschäftigte ich mich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. W. A. Bingel mit "IEPA-Rechnungen zur Bestimmung der Rotationsbarriere des Äthans und der Inversionsbarriere des OH_3^+". Im Zusammenhang damit ist die vorliegende Arbeit entstanden.